平成 14 年度環境省請負業務結果報告書

水質分析方法検討調査

（窒素・りん簡易計測器及び半自動計測器の
水質汚濁負荷量測定方法マニュアル）

平成 15 年 3 月

環境省環境管理局水環境部

はじめに

この報告書は、(社)日本環境技術協会が環境省環境管理局からの請負事業として実施した平成 14 年度水質分析方法検討調査「窒素・りん簡易計測器及び半自動計測器の水質汚濁負荷量測定方法マニュアル作成」の成果をまとめたものである。

平成 13 年度に環境省の請負事業として実施した水質分析方法検討調査「窒素・りん汚濁負荷量測定のための簡易計測器及び半自動計測器の適用条件の検討」において、それぞれの機器の測定原理、仕様、特徴を調査したうえで、実際の事業場排水を用いて性能試験を実施し、基本性能、操作上の問題点、事業場排水への適合性等についてほぼ概要を把握できた。

窒素・りん簡易計測器及び半自動計測器を、今後、総量規制の汚濁負荷量測定方法として採用するためには、窒素・りん自動計測器と同様に、要求される性能基準及び管理基準を満足することが求められる。性能基準は導入時に満たすべき基本性能であり、管理基準は運用中に保持されるべき性能である。

そこで、平成 13 年度の調査結果を踏まえ、これらの基準等を含め汚濁負荷量測定方法の技術マニュアルとしてまとめたものである。

なお、本報告書は学識経験者を含む検討委員会で審議をいただいた。ご多忙にもかかわらず熱心にご審議いただいた諸先生方に、また、本調査の円滑な推進にあたり、ご指導及びご助言をいただいた環境省環境管理局水環境部企画課ならびに水環境管理課閉鎖性海域対策室の方々に深く謝意を表します。

平成 15 年 3 月

社団法人　日本環境技術協会

会長　石田　耕三

本マニュアルは、「窒素･りん簡易計測器及び半自動計測器の水質汚濁負荷量測定方法マニュアル作成検討委員会」を設置し、専門家からなる検討委員の指導、助言のもとに作成したものである。

平成 14 年度水質分析方法検討調査

「窒素・りん簡易計測器及び半自動計測器の水質汚濁負荷量測定方法マニュアル

作成検討委員会」委員

順不同

	氏　名	勤務先及び役職
委員長	並木　博	横浜国立大学名誉教授
委　員	秋山　和裕	兵庫県県民生活部環境局水質課産業排水係長
委　員	鈴木　裕	名古屋市環境局公害対策部公害対策課監視係係長
委　員	塩川　高章	東京都環境局環境評価部広域監視課水質監視係
委　員	仁木　圭三	(財)日本環境整備教育ｾﾝﾀｰ調査研究部主任研究員
委　員	井上　充	神奈川県環境科学センター水質環境部専門研究員

マニュアル作成担当者

（社）日本環境技術協会　順不同

氏　名	所　属　等
安倍　英雄	(社)日本環境技術協会　技術委員
吉廣　真一	(社)日本環境技術協会　技術委員
後藤　良三	(社)日本環境技術協会　技術委員
石川　武司	(社)日本環境技術協会　技術委員
長山　孝	(社)日本環境技術協会　技術委員
安保　寛一	(社)日本環境技術協会　技術委員
土屋　佳男	(社)日本環境技術協会　技術委員
福嶋　良助	(社)日本環境技術協会　技術委員
北本　尚	(社)日本環境技術協会　技術委員
山内　進	(社)日本環境技術協会　技術委員
吉田　大作	(社)日本環境技術協会　技術委員
大岸　史和	(社)日本環境技術協会　技術委員
正木　千弘	(社)日本環境技術協会　技術委員
郡司　進	(社)日本環境技術協会　専務理事
村田　仁	(社)日本環境技術協会　常務委員

目　次

１．総量規制制度における窒素及びりんの汚濁負荷量の測定方法 ………………… 1
1.1 ＣＯＤ総量規制と窒素・りん総量規制の計測値 …………………………… 1
1.2 窒素・りん簡易計測器及び半自動計測器の適合性 ………………………… 1
1.3 簡易計測器と半自動計測器の性能基準及び管理基準 ……………………… 2
２．簡易計測器及び半自動計測器の測定原理並びに仕様・性能 …………………… 3
2.1 窒素及びりん計測器の分類 …………………………………………………… 3
2.1.1 簡易計測器の概要 ……………………………………………………… 4
2.1.2 半自動計測器の概要 …………………………………………………… 4
2.2 吸光光度法による簡易計測器 ………………………………………………… 5
2.2.1 窒素の測定原理 ………………………………………………………… 5
2.2.2 りんの測定原理 ………………………………………………………… 10
2.3 流れ分析法による半自動計測器 ……………………………………………… 15
2.3.1 窒素の測定原理 ………………………………………………………… 15
2.3.2 りんの測定原理 ………………………………………………………… 19
2.4 化学発光法による半自動計測器 ……………………………………………… 21
2.4.1 窒素の測定原理 ………………………………………………………… 21
３．簡易計測器の性能基準と管理基準 ………………………………………………… 22
3.1 窒素 ……………………………………………………………………………… 22
3.1.1 性能基準 ………………………………………………………………… 22
3.1.2 管理基準 ………………………………………………………………… 22
3.1.3 性能基準及び管理基準の確認試験 …………………………………… 23
3.2 りん ……………………………………………………………………………… 25
3.2.1 性能基準 ………………………………………………………………… 25
3.2.2 管理基準 ………………………………………………………………… 25
3.2.3 性能基準及び管理基準の確認試験 …………………………………… 26
４．半自動計測器の性能基準と管理基準 ……………………………………………… 28
4.1 窒素 ……………………………………………………………………………… 28
4.1.1 性能基準 ………………………………………………………………… 28
4.1.2 管理基準 ………………………………………………………………… 29
4.1.3 性能基準及び管理基準の確認試験 …………………………………… 30
4.2 りん ……………………………………………………………………………… 33
4.2.1 性能基準 ………………………………………………………………… 33
4.2.2 管理基準 ………………………………………………………………… 34
4.2.3 性能基準及び管理基準の確認試験 …………………………………… 35

５．簡易計測器・半自動計測器の測定上の注意事項 ………………………………… 40
5.1 誤差とその考え方 ………………………………………………………………… 40
5.2 妨害物質への配慮 ………………………………………………………………… 40
5.3 コンタミネーションの混入に対する防御 ……………………………………… 42
5.4 試薬の取扱い ……………………………………………………………………… 42
5.5 日常の点検と標準操作手順書の作成 …………………………………………… 43
5.6 簡易計測器での特記すべき注意事項 …………………………………………… 43
5.7 半自動計測器での特記すべき注意事項 ………………………………………… 45
６．計測器の維持管理手法 ………………………………………………………………… 47
6.1 全窒素・全りん簡易計測器の維持管理 ………………………………………… 47
6.1.1 計測器の保存及び使用場所 ……………………………………………… 47
6.1.2 維持管理モデル …………………………………………………………… 47
6.2 全窒素・全りん半自動計測器の維持管理 ……………………………………… 49
6.2.1 全窒素・全りん半自動計測器の構成例 ………………………………… 49
6.2.2 日常の保守点検手順(例) ………………………………………………… 51
6.2.3 故障対策 …………………………………………………………………… 53
７．試料の取扱い …………………………………………………………………………… 54
7.1 試料容器及び採水器 ……………………………………………………………… 54
7.1.1 試料容器 …………………………………………………………………… 54
7.1.2 採水器 ……………………………………………………………………… 54
7.2 試料水の一般的な採取法 ………………………………………………………… 55
7.2.1 試料容器による採取 ……………………………………………………… 55
7.2.2 ポリエチレン製バケツ類による採取 …………………………………… 55
7.3 試料の保存処理 …………………………………………………………………… 55
7.4 試料の採取 ………………………………………………………………………… 56
7.4.1 試料採取地点 ……………………………………………………………… 56
7.4.2 採取時期、採取頻度及び採取量 ………………………………………… 56
7.5 試料採取時の記録事項 …………………………………………………………… 56
８．試薬類の取扱い ………………………………………………………………………… 57
8.1 標準液の管理 ……………………………………………………………………… 57
8.1.1 窒素標準液 ………………………………………………………………… 57
8.1.2 りん標準液 ………………………………………………………………… 57
8.2 分解試薬の管理 …………………………………………………………………… 57
8.2.1 窒素分解試薬 ……………………………………………………………… 57
8.2.2 りん分解試薬 ……………………………………………………………… 57

8.3 測定試薬の管理 …… 58
8.3.1 窒素測定試薬 …… 58
8.3.2 りん測定試薬 …… 58
8.4 その他の注意事項 …… 58
9．測定廃液の取扱い …… 59

【資料】

1．簡易計測器及び半自動計測器と手分析との比較試験 …… 61
1.1 全窒素の比較試験に用いた方法 …… 61
1.2 全りんの比較試験に用いた方法 …… 61
2．比較試験に用いた試料 …… 62
2.1 事業場排水 …… 62
2.2 化学物質標準試料溶液 …… 63
3．比較試験結果 …… 64
3.1 簡易計測器との比較試験結果 …… 64
3.2 半自動計測器との比較試験結果 …… 64
4．試料の安定性に関する試験 …… 70
5．指定計測法 …… 72
5.1 全窒素指定計測法 …… 72
5.2 全りん指定計測法 …… 78

1．総量規制制度における窒素及びりんの汚濁負荷量の測定方法

東京湾、伊勢湾、瀬戸内海の閉鎖性海域の水質改善を図るため、対象地域において、これまで４次にわたり COD を対象項目とする総量規制が実施されてきた。

第５次総量規制においては、COD に加えて富栄養化の原因物質となる窒素とりんの削減を図ることになり、その対象の工場及び事業場においては、窒素とりんの汚濁負荷量の測定が義務づけられ、その計測方法は表１－１のとおりとされている。

汚濁負荷量の測定に当たっては、日平均排水量 400m^{3}以上である指定地域内事業場では、特定排出水の窒素及びりんに関する汚染状態の計測方法として自動計測器による連続的な測定をする。又はコンポジットサンプラーにより試料を採取後、指定計測法で測定するといういずれかの方法によると定められている。

また、日平均排水量 400m^{3}未満である指定地域内事業場では、その排水量の区分に応じ、定められた期間内及び計測方法により測定することとされている。ただし、簡易計測器及び半自動計測器による計測は、指定計測法との関係を十分に検証する必要があるということで今後の課題とされていた。

本書は、この窒素・りんの簡易計測器及び半自動計測器による水質汚濁負荷量の測定方法について、その精度管理や計測技術等をとりまとめたものである。

1.1 COD 総量規制と窒素・りん総量規制の計測値

COD は有機汚濁の代表的指標であり、特定の物質の含有量を測定するものではないため、計測器の測定値は、指定計測法による測定値との関係から求められた換算式を用いて COD 値とすることとされている。

これに対して、窒素・りんの計測では、その含有量を測定するものであるため、換算式を用いるのではなく、性能基準・管理基準を満足している簡易計測器及び半自動計測器による測定値は直接汚濁負荷量を求める濃度として用いることができる。

1.2 窒素・りん簡易計測器及び半自動計測器の適合性

平成 13 年度、（社）日本環境技術協会において環境省の委託を受けて、「窒素・りん汚濁負荷量測定のための簡易計測器及び半自動計測器の適用条件の検討」を実施した。その結果、全般的な観点からみれば、検討に供した計測器は窒素及びりんいずれについてもかなり良好な結果が得られている。ただし、使用に際しては、機器の信頼性を維持し、一定の測定精度を保つため、各機器の共通した条件等を考慮した性能基準、維持管理基準を明確にする事が必要と報告されている。

窒素・りん簡易計測器及び半自動計測器による計測は、自動計測器並びに指定計測法において汚濁負荷量の測定を実施している事業場においても、汚染の発生源を特定するための方法として、有効な管理手段となり得ると考えられる。

1.3 簡易計測器と半自動計測器の性能基準及び管理基準

総量規制制度における窒素及びりんに関する汚染状態の計測方法として、簡易計測器及び半自動計測器による計測を採用するためには、正確な計測値を得るための測定精度の確認が必要であると考えられる。

この精度の確認は、機器導入時における性能基準であり、また、継続的に実施される維持管理基準を満足することである。この性能基準は、機器の基本性能を確認するための標準試料溶液による測定値の評価であり、管理基準は、使用過程における機器の基本性能及び事業場の実試料による適合性の確認である。これらの試験結果は、あらかじめ定められた基準を満足することが求められる。窒素・りん簡易計測器及び半自動計測器の性能基準、管理基準並びにその試験方法の詳細については、それぞれの機器の項で示す。

表１－１　特定排出水の窒素及びりんに関する汚染状態の計測方法

排水量の区分（m^3／日）	水質の計測方法	水量の計測方法	排水の期間（測定の期間）
４００ 以上	別記１（１）または（２）	別記２（１）または（２）	毎　日（毎日測定）
２００～４００ 以上　未満	別記１（１）～（３）のいずれかの方法	別記１（１）～（３）のいずれかの方法	７日（１回以上／７日）
１００～２００ 以上　未満			１４日（１回以上／14 日）
５０～１００ 以上　未満			３０日（１回以上／30 日）

別記１（汚染状態の計測方法）

（１）自動計測器により計測する方法

（２）コンポジットサンプラーにより採水し、指定計測法注）で計測する方法

（３）指定計測法により計測する方法（(２）の方法を除く)

別記２（排水量の計測方法）

（１）流量計又は流速計により計測する方法

（２）積算体積計により計測する方法

（３）JIS K0094 の 8 に定める方法

注）指定計測法：窒素含有量及びりん含有量の排水基準に係る検定方法

窒素含有量	りん含有量
・総和法（JIS K0102 45.1） ・紫外吸光光度法（JIS K0102 45.2）	・ペルオキソ二硫酸カリウム分解法（JIS K0102 46.3.1） ・硝酸・過塩素酸分解法（JIS K0102 46.3.2） ・硝酸・硫酸分解法（JIS K0102 46.3.3）

２．簡易計測器及び半自動計測器の測定原理並びに仕様・性能

2.1 窒素及びりん計測器の分類

市販の窒素及びりん計測器は、次の種類に分類される。

① 試料採取場所での試料の採取、試料の分解及び測定までの工程を手動・簡易に行う計測器（以下、「簡易計測器」という）。

② 試料採取場所での試料の採取のみを手作業で行い、試料の分解と測定、記録を自動的に行う計測器（以下、「半自動計測器」という）。

表２－１に現在市販されている窒素､りん簡易計測器及び半自動計測器の測定方法、前処理方法、測定範囲等を示す。

表２－１　市販の簡易計測器及び半自動計測器の測定方法と測定範囲（例）

計測器	項目	計器	測定方法	前処理 分解温度、時間	測定範囲 mgN/L 又は mgP/L	測定 波長 (nm)	ｾﾙ長 (mm)
簡易計測器	窒素	A	ｼﾞﾒﾁﾙﾌｪﾉｰﾙ法	100℃ 60 分	1～16	330	13
		B	Zn 還元-ﾅﾌﾁﾙｴﾁﾚﾝｼﾞアﾐﾝ法	120℃ 30 分	0.2～10	525	9.5
		C	Cd 還元-ｹﾞﾝﾁｼﾝ酸法	120℃ 30 分	0.1～10	430	25
		D	ｸﾛﾓﾄﾛｰﾌﾟ酸法	105℃ 30 分	0.5～25	410	16
		E	UV 法	120℃ 30 分	0.05～2	220	10
	りん	J	ﾓﾘﾌﾞﾃﾞﾝ青法	120℃ 30 分	0.05～5	660	9.5
		K	ﾓﾘﾌﾞﾃﾞﾝ青法	120℃ 30 分	0.01～0.8	880	25
		L	ﾓﾘﾌﾞﾃﾞﾝ青法	120℃ 30 分	0.03～1.6	709	10
		M	ﾓﾘﾌﾞﾃﾞﾝ青法	100℃ 60 分	0.05～1.5	690	13
		N	ﾓﾘﾌﾞﾃﾞﾝ青法	150℃ 30 分	0.02～1.1	880	16
半自動計測器	窒素	F	Cu-Cd 還元ﾅﾌﾁﾙｴﾁﾚﾝｼﾞｱﾐﾝ法(FIA)	150℃連続加圧	0.02～10	540	10
			UV 法(FIA)	150℃連続加圧	0.05～20	220	10
		G	Cu-Cd 還元ﾅﾌﾁﾙｴﾁﾚﾝｼﾞｱﾐﾝ法(CFA)	120℃連続加圧	0.02～10	550	10
			UV 法(CFA)	120℃連続加圧	0.05～10	220	30
		H	化学発光法	750℃接触熱分解	0～500 (ｵｰﾄﾚﾝｼﾞ)	590～ 2500	—
		I	化学発光法	850℃接触熱分解	0～100 (任意設定)	590～ 2500	—
	りん	O	ﾓﾘﾌﾞﾃﾞﾝ青法(FIA)	150℃連続加圧	0.02～2	710	20
		P	ﾓﾘﾌﾞﾃﾞﾝ青法（CFA）	120℃連続加圧	0.005～1	800	30

注：測定範囲は計測機器メーカーのカタログによる

2.1.1 簡易計測器の概要

簡易計測器は分解（前処理）した試料を専用試薬（粉末試薬又は液体試薬）により発色させ、専用の分光光度計（又は光電光度計）により濃度が直読できる特徴を有する。簡易計測器には検量線が内蔵されているため、測定のたびに検量線を作成する必要がない。また、測定に使用する試薬はあらかじめ調合され、1回分の試薬がパック化あるいはバイアルに分注されている。

現在市販されている簡易計測器による窒素の測定方法には、計測器により発色法、還元法及び紫外吸光光度法（以下、「ＵＶ法」という）等の吸光光度法がある。りんについては、各計測器ともモリブデン青吸光光度法により行われているが、機種により測定条件が異なる。

簡易計測器における試料の分解は、JIS 法による高圧蒸気滅菌器を用いて 120℃、30 分間で行う方法のほかに、専用の分解器（ブロックヒーター）を用いて行う方法などがある。そのほかにもケルダール分解器を用いて分解後、総和法により全窒素を求める計測器などもある。

2.1.2 半自動計測器の概要

半自動計測器には、流れ分析法によるものと化学発光法によるものとがある。これらは窒素及びりんのいずれの計測器とも試料の分解から測定までの工程を自動化している。

流れ分析法による窒素計測器及びりん計測器には、FIA(Flow Injection Analysis)方式と CFA(Continuous Flow Analysis)方式のものがある。FIA 方式は、細管に連続的に流したキャリア液中に試料及び試薬溶液を注入して測定する。一方、CFA 方式は一定間隔で試薬等に気体を注入して分節しながら測定を行う。

(1) 流れ分析法による計測器

窒素は UV 法による方法あるいは Cu-Cd カラム還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法により測定する。一方、りんはモリブデン青吸光光度法によって測定する。

試料の分解は、150℃にて連続加圧分解を行うものと、120℃にて連続加圧分解を行うものがある。

(2) 化学発光法による計測器

窒素の測定は試料を接触熱分解により、700～850℃の高温で燃焼させ、得られた窒素酸化物を化学発光法により測定する。この方法は試薬が不要であり、低濃度から高濃度までの測定が可能であるといった特徴を有する。

簡易計測器及び半自動計測器による窒素、りんの測定では、いずれの場合も自動計測器に比べ測定後の廃液量が少なく、計測器の保守・点検が容易である利点がある。

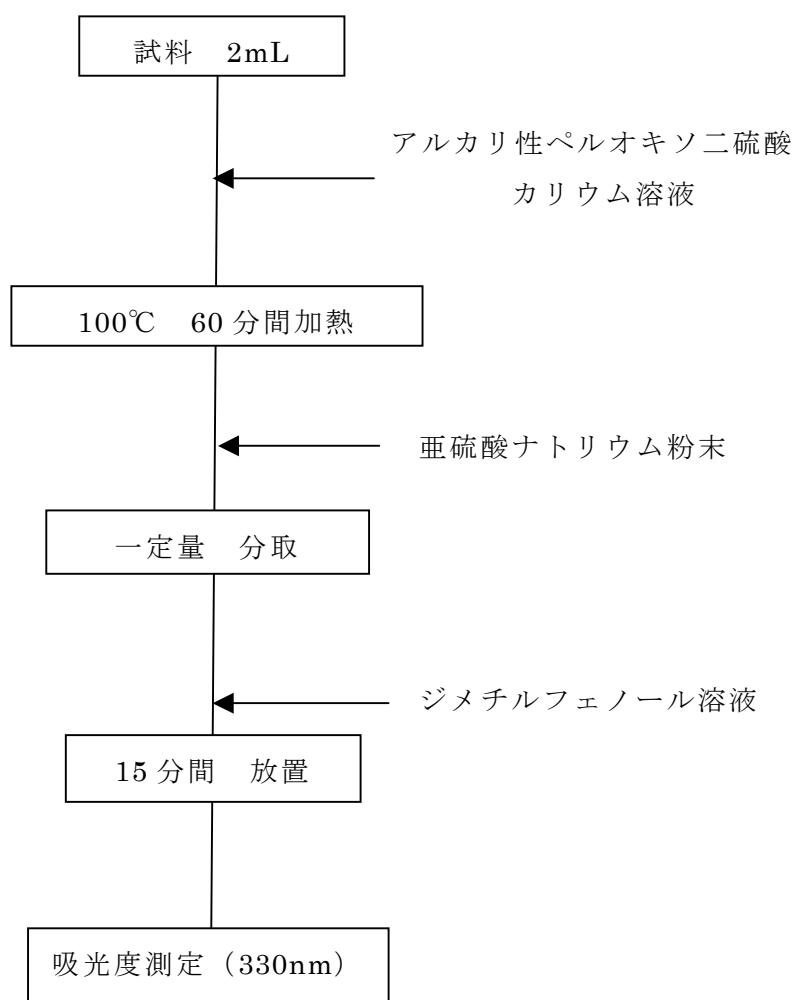
2.2 吸光光度法による簡易計測器

2.2.1 窒素の測定原理

(1) 100℃分解－ジメチルフェノール法（計器Ａ）

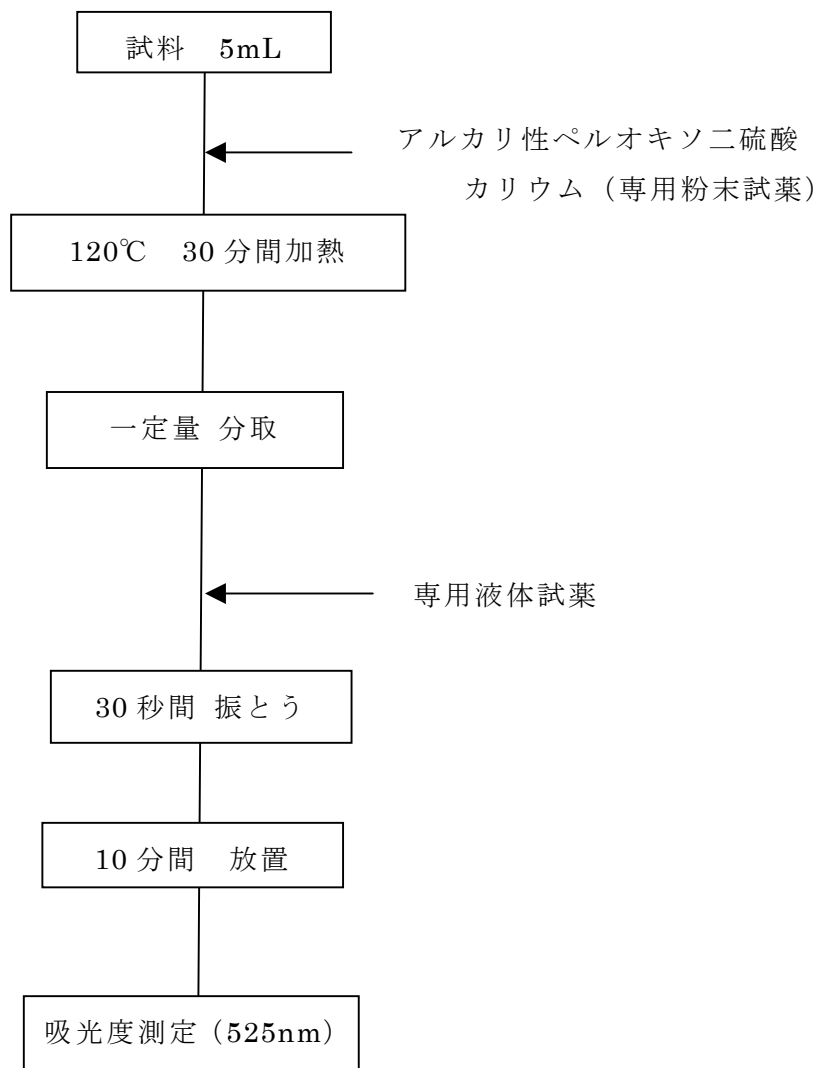
測定範囲：1～16mgN/L

一定量の試料にアルカリ性ペルオキソ二硫酸カリウム溶液を加え、100℃で60分間加熱し、窒素化合物を酸化分解して硝酸イオンにする。この分解液を放冷し、亜硫酸ナトリウム粉末を加える。硝酸イオンは硫酸及びりん酸の強酸性下で2,6－ジメチルフェノールと反応して黄色の4－ニトロ－2,6－ジメチルフェノールを生成する。この溶液の330 nmにおける吸光度を測定する。

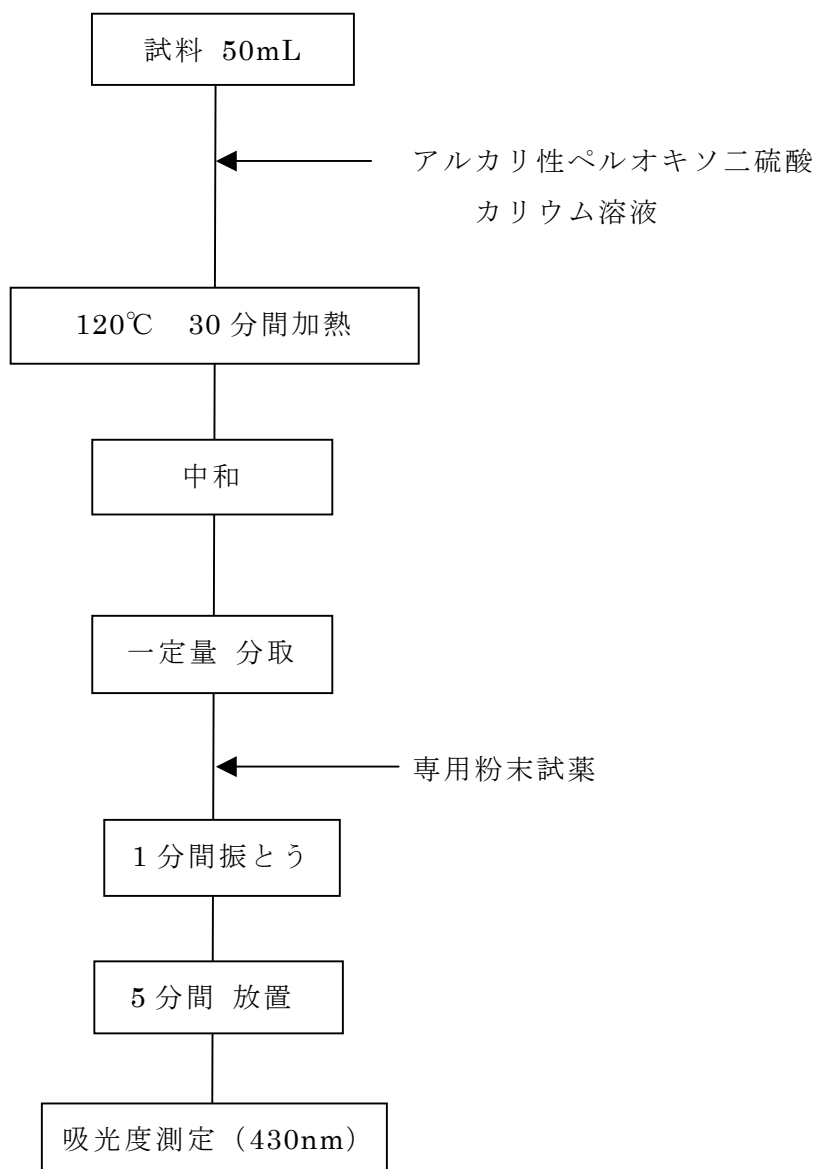
［測定フロー］

(2) 120℃分解－Zn 還元ナフチルエチレンジアミン法(計器Ｂ)

測定範囲：0.2～10mgN/L

一定量の試料にアルカリ性ペルオキソ二硫酸カリウムを含む粉末試薬を加え、120℃で 30 分間加熱し、窒素化合物を酸化分解して硝酸イオンにする。この分解液を放冷し、一定量の分解液を測定試薬の入った測定チューブに取り、pH 調整のための専用液体試薬を加えて 30 秒間振り混ぜ 10 分間放置したのちに、この溶液の 525nm における吸光度を測定する。

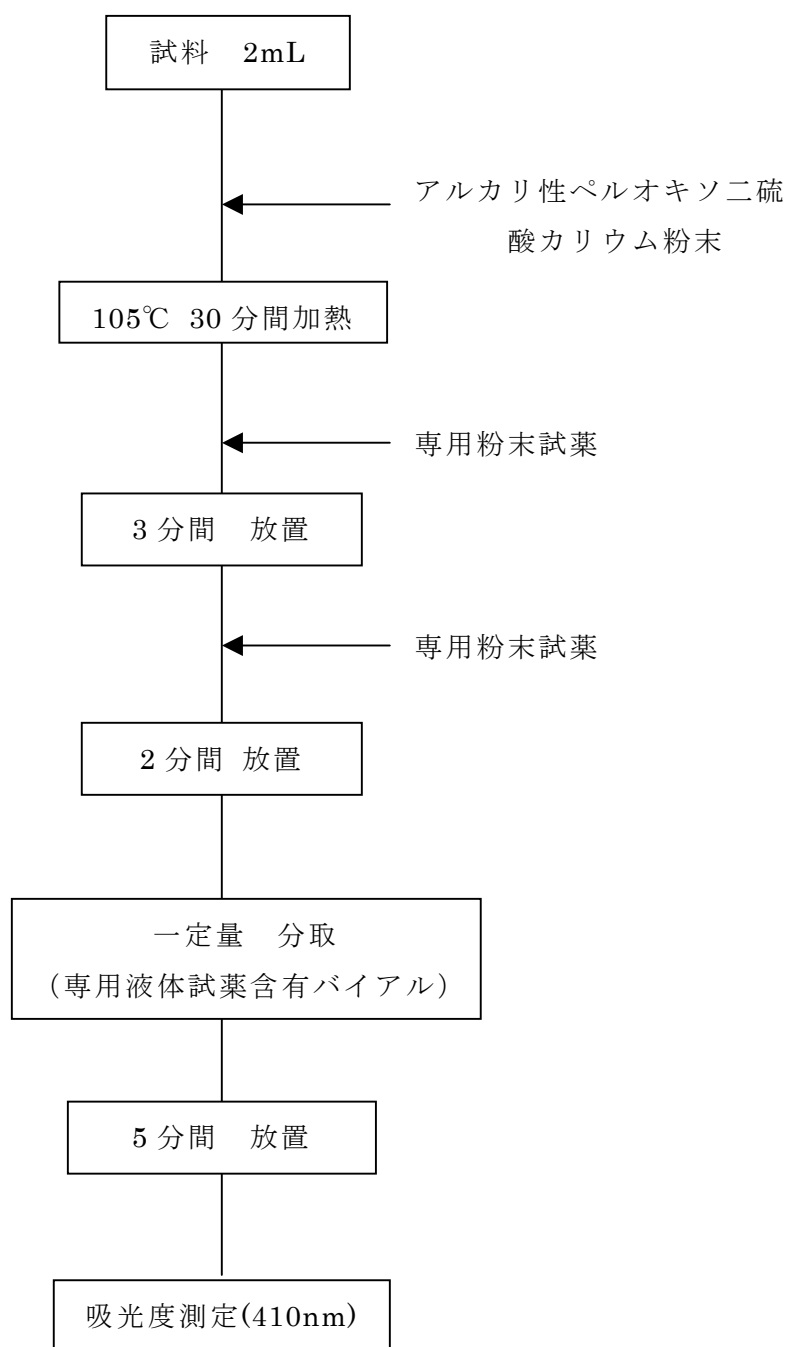
［測定フロー］

(3) 120℃分解－Cd 還元ゲンチシン酸法（計器C）

測定範囲：0.1～10mgN/L

一定量の試料にアルカリ性ペルオキソ二硫酸カリウム溶液を加え、120℃で30 分間加熱し、窒素化合物を酸化分解して硝酸イオンにする。この分解液を放冷し、硫酸を加えて中和する。この溶液の一定量に専用粉末試薬（カドミウム・スルファニル酸・ゲンチシン酸）を添加する。硝酸イオンは還元されて亜硝酸イオンとなり、酸性下でスルファニル酸と反応して中間生成物であるジアゾニウム塩を形成する。ジアゾニウム塩はゲンチシン酸と反応して褐色を呈する。この溶液の 430nm における吸光度を測定する。

［測定フロー］

(4) 105℃分解－クロモトロープ酸法（計器Ｄ）

測定範囲：0.5～25mgN/L

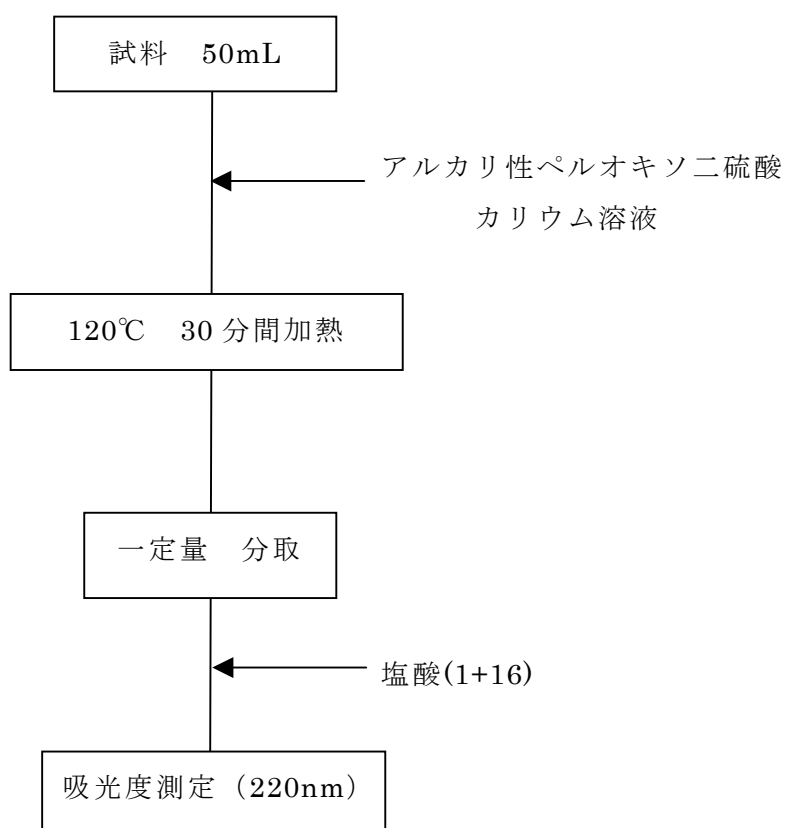
一定量の試料にアルカリ性ペルオキソ二硫酸カリウム粉末を加え、105℃で30 分間加熱し、窒素化合物を酸化分解して硝酸イオンにする。この分解液を放冷し、専用試薬を加える。強酸性下で硝酸イオンはクロモトロープ酸と反応して黄色を呈する。この溶液の 410nm における吸光度を測定する。

［測定フロー］

(5) 120℃分解－紫外吸光光度法（計器Ｅ）

測定範囲：0.05～2.0mgN/L

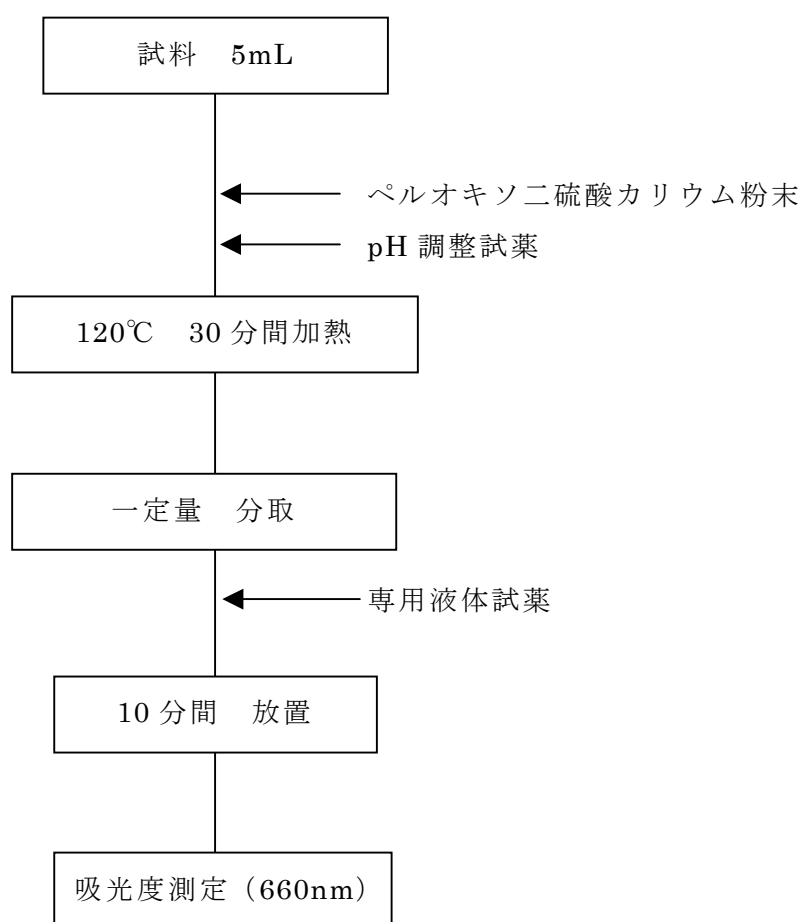
一定量の試料にアルカリ性ペルオキソ二硫酸カリウム溶液を加え、120℃で30分間加熱し、窒素化合物を酸化分解して硝酸イオンにする。この分解液を放冷した後、一定量の塩酸(1+16)（注）を加える。この溶液の 220nm における吸光度を測定する。

注：塩酸(1+16)は JIS K 8180 に規定する塩酸

［測定フロー］

2.2.2 りんの測定原理

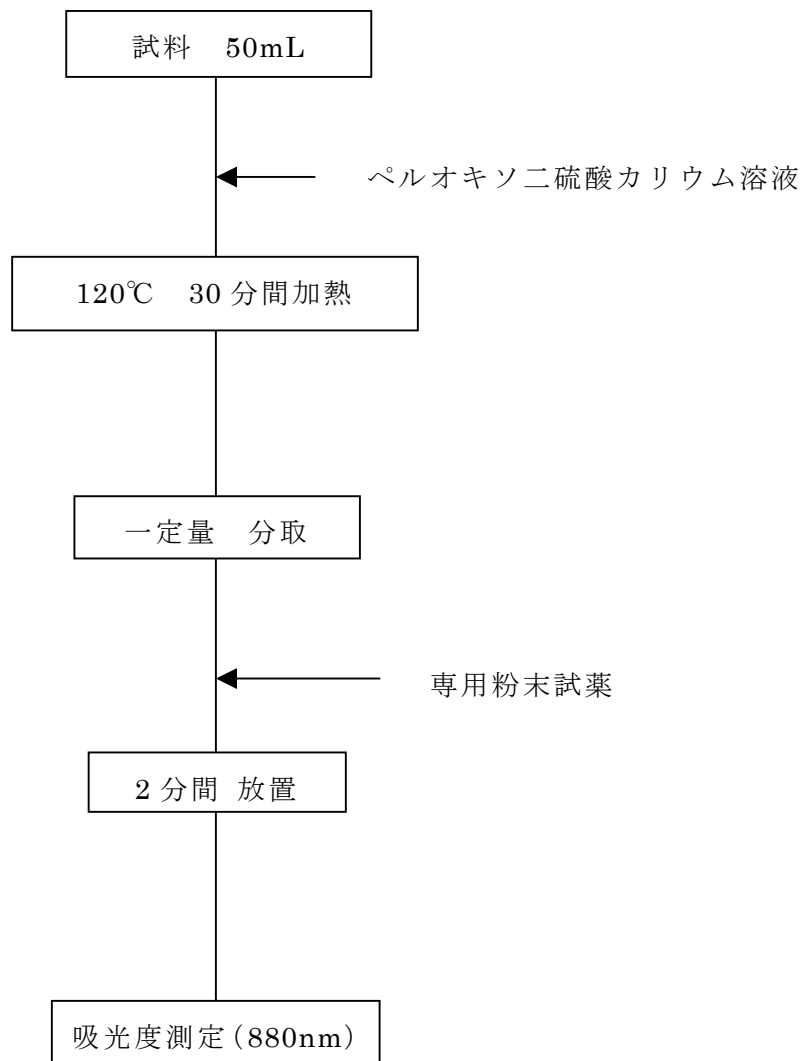
(1) 120℃分解－モリブデン青法（計器Ｊ）

測定範囲：0.05～5mgP/L

一定量の試料にペルオキソ二硫酸カリウム粉末及びｐＨ調整試薬を加え、120℃で 30 分間加熱し、りん化合物を酸化分解してりん酸イオンにする。この分解液を放冷した後、モリブデン酸を含む専用液体試薬を加えて発色させ、この溶液の 660nm における吸光度を測定する。

［測定フロー］

(2) 120℃分解－モリブデン青法（計器Ｋ）

測定範囲：0.01～0.8mgP/L

一定量の試料にペルオキソ二硫酸カリウム溶液を加え、120℃で 30 分間加熱し、りん化合物を酸化分解してりん酸イオンにする。この分解液を放冷した後、一定量を分取し、専用粉末試薬（モリブデン酸ナトリウム、Ｌ－アスコルビン酸及び二硫酸カリウム）を加え、生じるモリブデン青の吸光度を 880nm の波長で測定する。

［測定フロー］

(3) 120℃分解－モリブデン青法（計器Ｌ）

測定範囲：0.03～1.6mgP/L

一定量の試料にペルオキソ二硫酸カリウム溶液を加え、120℃で 30 分間加熱し、りん化合物を酸化分解してりん酸イオンにする。この分解液を放冷した後、一定量分取し専用液体試薬（希硫酸溶液）を加え、さらに専用粉末試薬（モリブデン酸アンモニウム及び塩化すず〔Ⅱ〕）を加える。生じたモリブデン青の吸光度を 709nm の波長で測定する。

［測定フロー］

試料　50mL

↓ ← ペルオキソ二硫酸カリウム溶液

120℃　30 分間加熱

↓

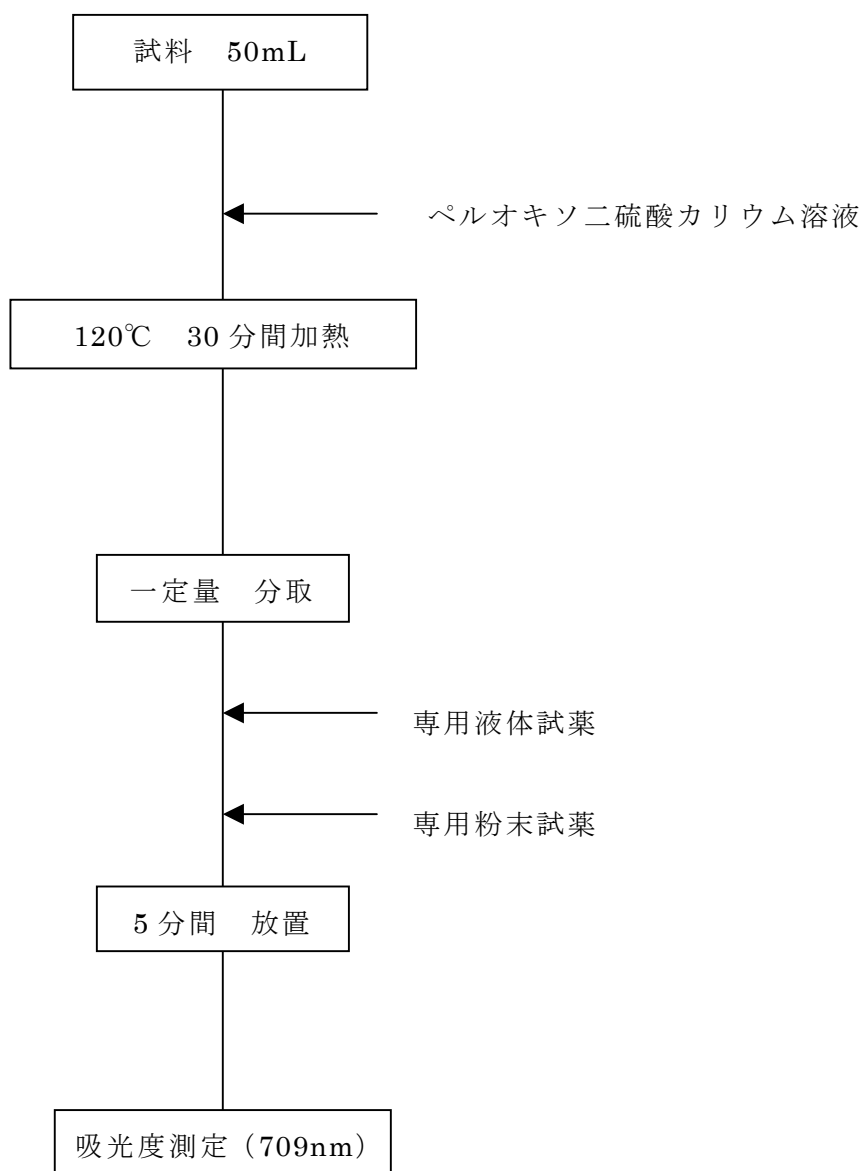
一定量　分取

↓ ← 専用液体試薬

↓ ← 専用粉末試薬

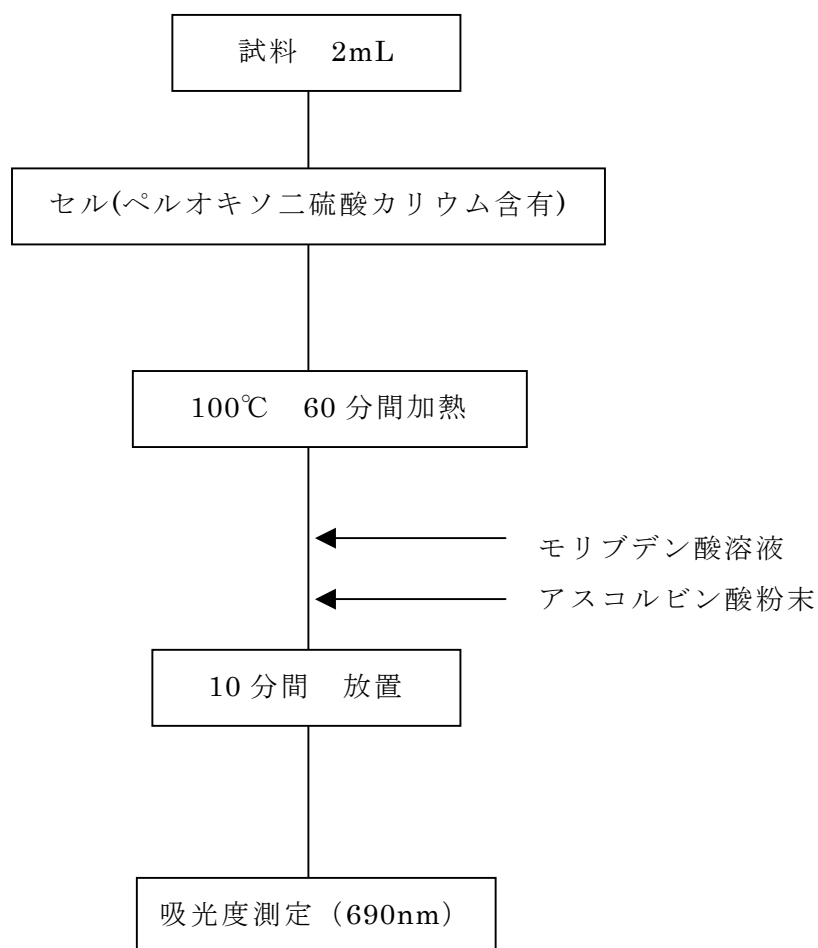
5 分間　放置

↓

吸光度測定（709nm）

(4) 100℃分解－モリブデン青法（計器M）

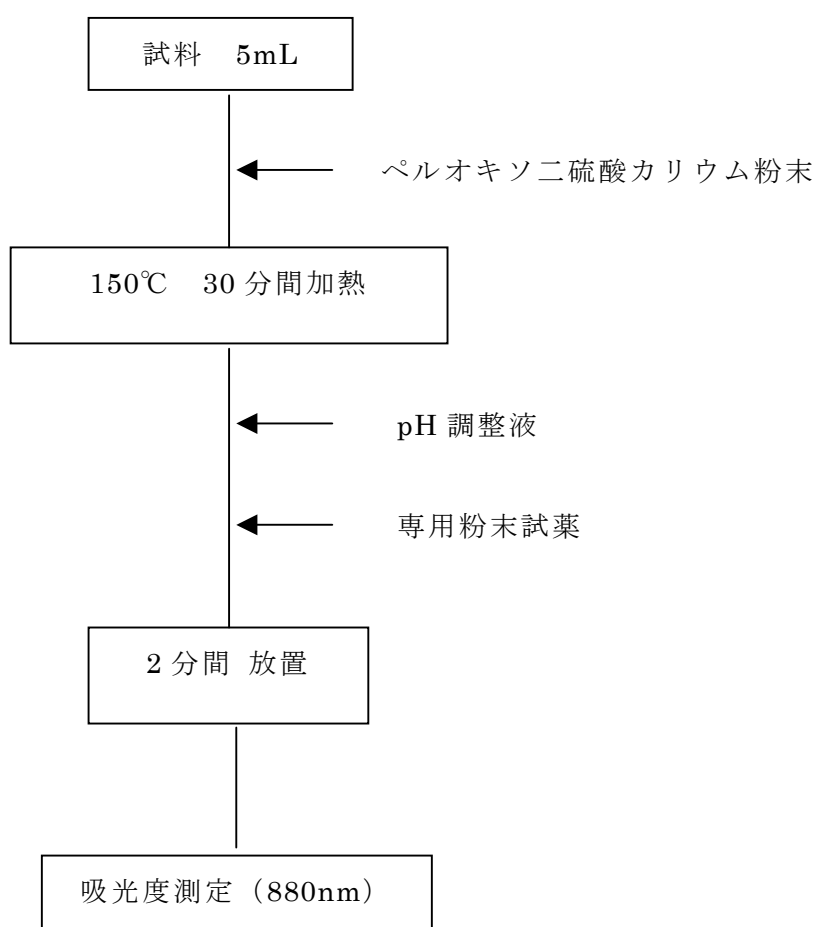
測定範囲：0.05～1.5mgP/L

ペルオキソ二硫酸カリウム粉末に一定量の試料を加え、100℃で 60 分間加熱し、りん化合物を酸化分解してりん酸イオンにする。この分解液を放冷した後モリブデン酸溶液を加える。りん酸イオンは、酸性溶液中でモリブデン酸とアンチモンイオンによってアンチモニルリンモリブデン酸錯体を形成する。この錯体をアスコルビン酸によってリンモリブデン青に還元し、このモリブデン青の吸光度を 690nm の波長で測定する。

［測定フロー］

(5) 150℃分解－モリブデン青法（計器 N）

測定範囲：0.02～1.1mgP/L

一定量の試料にペルオキソ二硫酸カリウム粉末を加え、150℃で 30 分間加熱し、りん化合物を酸化分解してりん酸イオンにする。この分解液を放冷した後、ｐＨ調整液を加え、専用粉末試薬（モリブデン酸ナトリウム、Ｌ－アスコルビン酸及び二硫酸カリウム）を加えるとモリブデン青を生じる。このモリブデン青の吸光度を 880nm の波長で測定する。

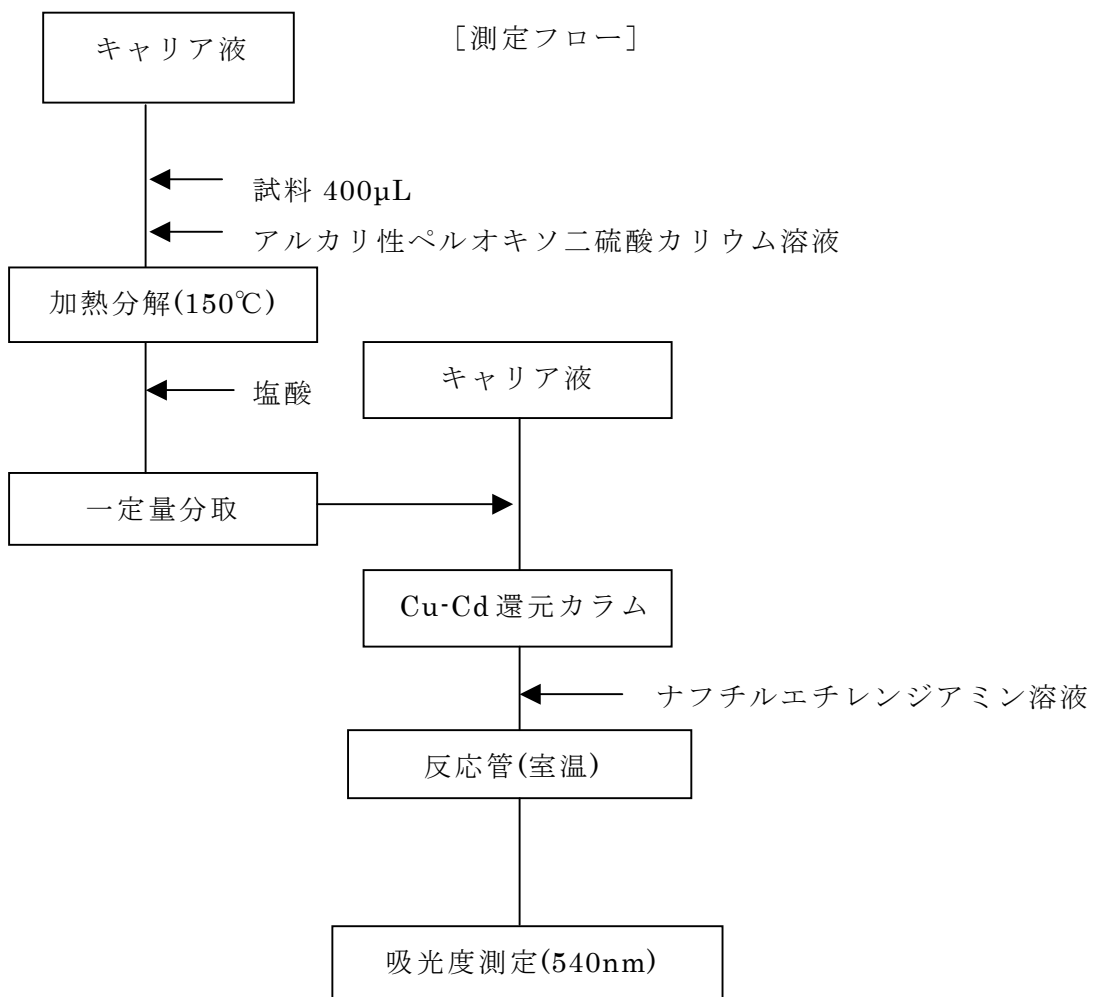
［測定フロー］

2.3 流れ分析法による半自動計測器

2.3.1 窒素の測定原理

(1) FIA 方式による 150℃分解－Cu-Cd カラム還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法（計器Ｆ）

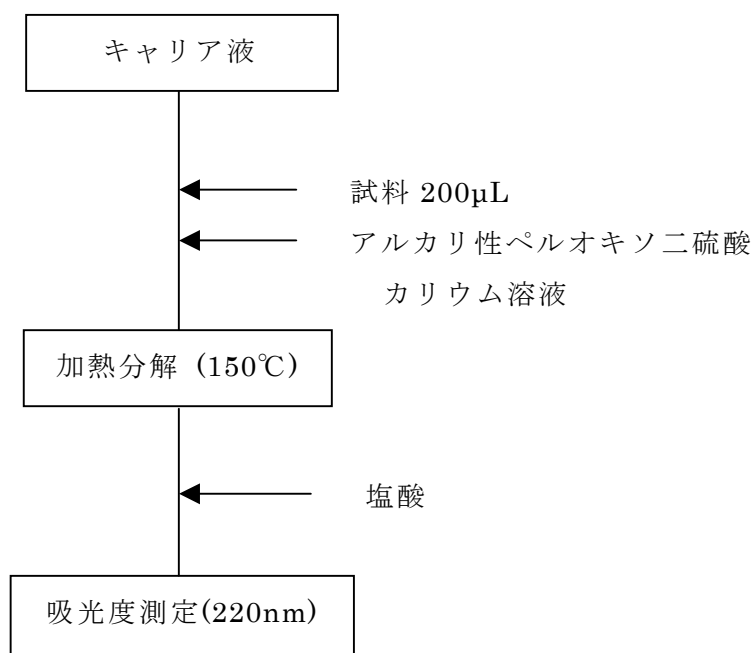
測定範囲：0.02～10mgN/L

キャリア液（塩化アンモニウム溶液）中に一定量の試料を注入し、アルカリ性ペルオキソ二硫酸カリウム溶液を加えて 150℃に加熱した分解用細管内を通過させる。塩酸溶液が注入された後、試料計量管に分解試料が分取される。

分取された試料液を Cu-Cd カラム還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法を用いる硝酸性窒素分析 FIA 装置のキャリア液中に注入し、分解で得られた硝酸イオンを Cu-Cd カラムにて亜硝酸イオンに還元する。その後、ナフチルエチレンジアミン溶液を加えて発色させ、この溶液の 540nm における吸光度を測定する。

(2) FIA 方式による 150℃分解－紫外吸光光度法（計器Ｆ）

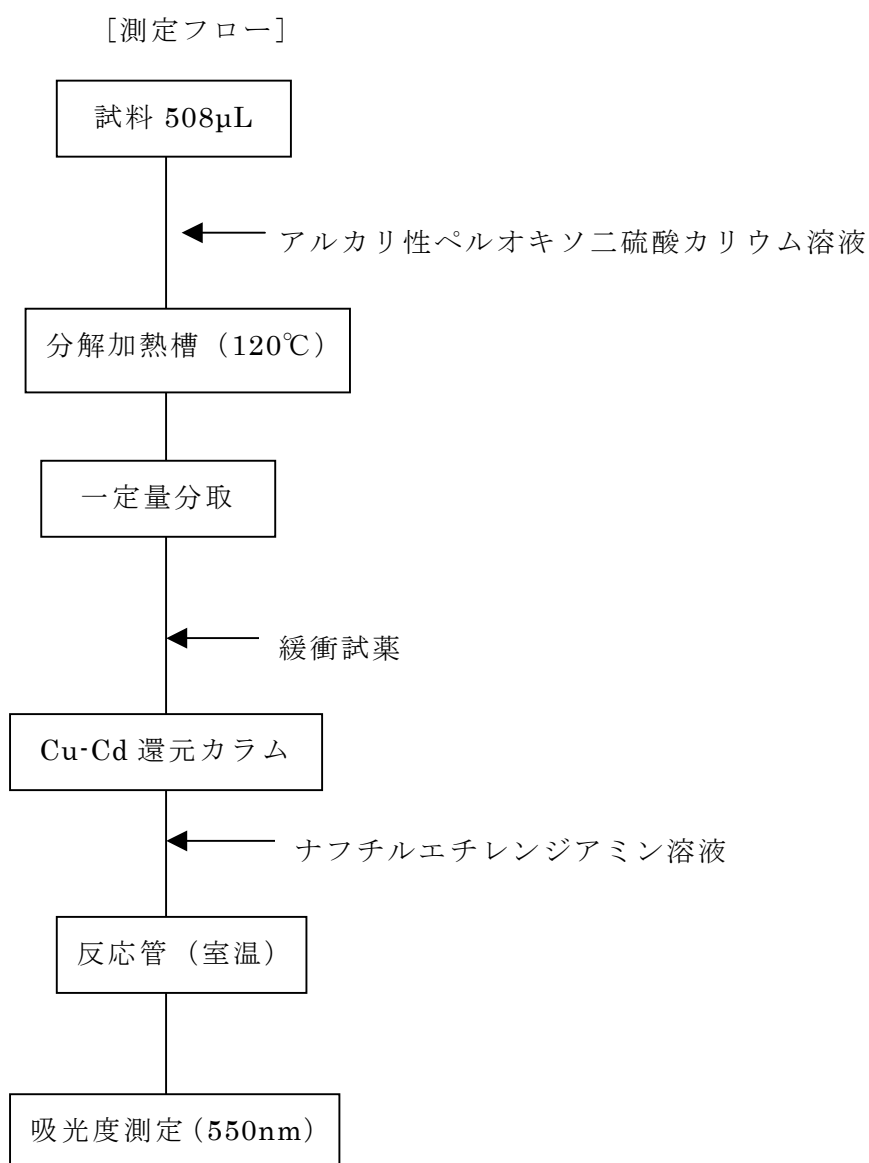
測定範囲：0.05～20mgN/L

キャリア液（塩化アンモニウム溶液）中に一定量の試料を注入し、アルカリ性ペルオキソ二硫酸カリウム溶液を加えて 150℃に加熱した分解用細管内を通過させ硝酸イオンに分解させる。これに塩酸溶液を加え、220nm における吸光度を測定する。

［測定フロー］

(3) CFA 方式による 120℃分解－Cu-Cd カラム還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法（計器 G）

測定範囲：0.02～10mgN/L

ポンプによって送られたアルカリ性ペルオキソ二硫酸カリウム溶液に空気を注入して分節し、さらに一定試料を自動的に注入する。この混合液は加熱分解槽に入り、試料中の窒素化合物を硝酸イオンに分解される。ポンプによって送られた緩衝液に空気を注入し、これに加熱分解槽からでてきた液を注入し、Cu-Cd 還元カラムを通して硝酸イオンを亜硝酸イオンに還元する。

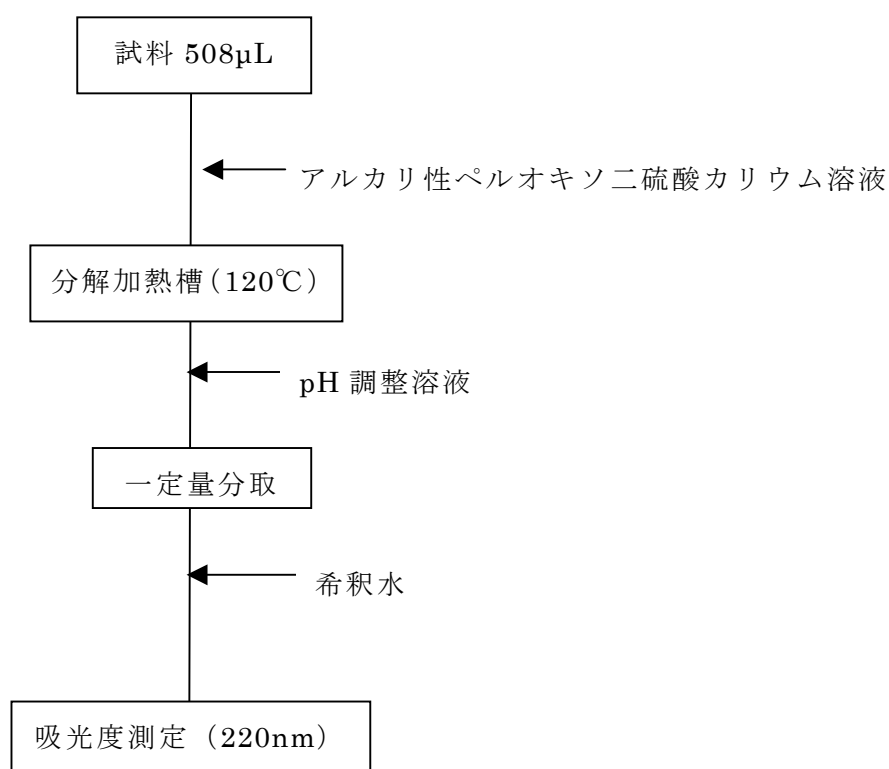
その後、ナフチルエチレンジアミン溶液を加えて発色させ、この溶液を 550nm における吸光度を測定する。

［測定フロー］

(4) CFA 方式による 120℃分解－紫外吸光光度法（計器 G）

測定範囲：0.05～10mgN/L

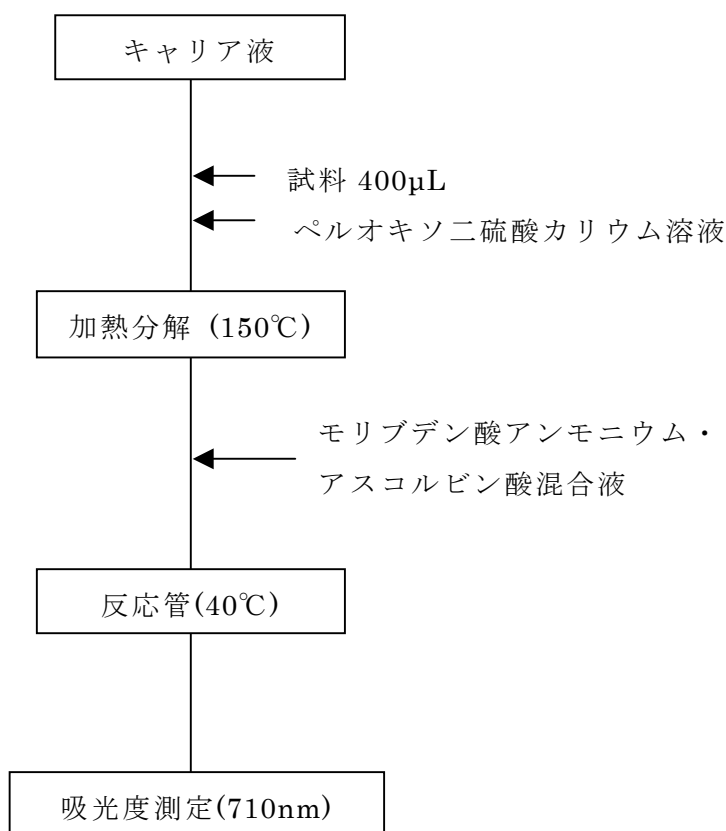
ポンプにより送られたアルカリ性ペルオキソ二硫酸カリウム溶液に空気を注入して分節し、さらに一定試料を自動的に注入する。この混合液は加熱分解槽に入り、試料中の窒素化合物が硝酸イオンに分解される。次に pH 調整溶液を注入する。ポンプによって送られた希釈水に加熱分解槽から出てきた液を注入し、220nm における吸光度を測定する。

［測定フロー］

2.3.2 りんの測定原理

(1) FIA 方式による 150℃分解－モリブデン青法（計器O）

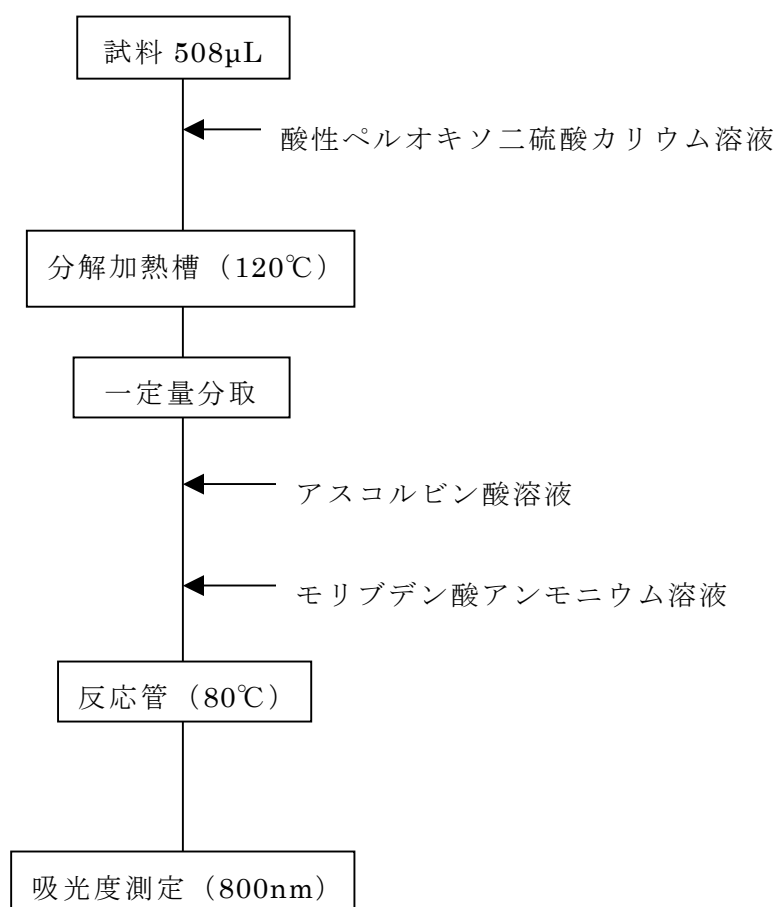
測定範囲：0.02～2.0mgP/L

キャリア液（塩化アンモニウム溶液）中に一定量の試料を注入し、ペルオキソ二硫酸カリウム溶液を加えて 150℃に加熱した分解用細管内を通過させ、りん化合物をりん酸イオンに分解する。この分解液にモリブデン酸アンモニウム・アスコルビン酸混合溶液（使用時に調製）を加えて発色させ、この溶液の 710nm における吸光度を測定する。

［測定フロー］

(2) CFA 方式による 120℃分解－モリブデン青法（計器 P）

測定範囲：0.005～1.0mgP/L

ポンプによって送られた酸性ペルオキソ二硫酸カリウム溶液に空気を注入して分節し、さらに一定試料を自動的に注入する。この混合液は加熱分解槽に入り、試料中のりん化合物がりん酸イオンに分解される。ポンプによって送られたアスコルビン酸溶液に空気を注入し、これに加熱分解槽から出てきた液を注入し、モリブデン酸アンモニウム溶液を加え発色させ、この溶液の 800nm における吸光度を測定する。

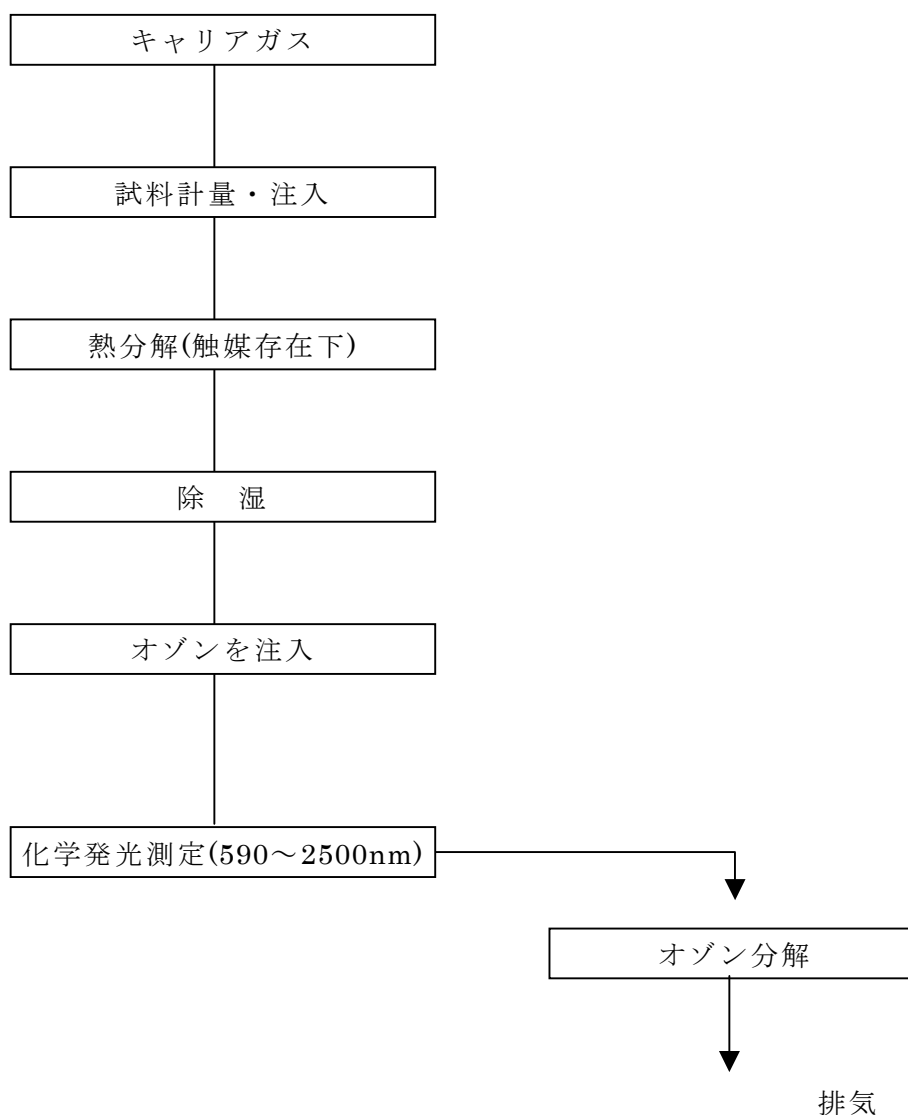
［測定フロー］

2.4 化学発光法による半自動計測器

2.4.1 窒素の測定原理

測定範囲：計器H　0～2/10/50/100/500mgN/L(オートレンジ)

　　　　　計器I　0～1/5/20/100mgN/L(任意選択)

自動的に一定量の試料をキャリアガスとともに触媒を備えた分解炉(750 あるいは 850℃)に注入して酸化反応を行わせ、窒素化合物を一酸化窒素に酸化する。この一酸化窒素は、オゾン発生器で生成したオゾンと反応して二酸化窒素になる。この際に生じた励起状態の二酸化窒素が安定な二酸化窒素になるとき波長 590～2500nm の光を放射する。この放射光の強度は窒素濃度に比例するので、この光を検出器で受光して測定する。

［測定フロー］

３．簡易計測器の性能基準と管理基準

3.1 窒素

3.1.1 性能基準

特定排出水の窒素に関する汚染状態の計測に用いる簡易計測器は、導入時に一定の性能を満足していることが必要である。また、その後の運用時においても一定の性能が維持されることが必要である。簡易計測器の性能基準を表３－１に示す。

ここで、標準試料溶液による検量線試験は、簡易計測器の基本性能を確認するものである。

表３－１　簡易計測器の性能基準

試験項目	計測回数	計測における許容差
検量線試験 1)	各２回以上	測定範囲内の低濃度、中濃度及び高濃度の各標準試料溶液の計測値の平均値と対応する標準試料溶液濃度との差が標準試料溶液濃度の±10%以内であること。

注:1) 検量線試験は、標準試料溶液により検量線の直線性をチェックするものである。

3.1.2 管理基準

運用時における簡易計測器が満足していなければならない管理基準を、表３－２に示す。

ここで、検量線試験は簡易計測器の基本性能を確認するものである。また、実試料試験は計測器のその試料への適合性を確認するものである。機器導入時にも実試料試験を行い、妨害物質などの影響を確認しておく必要がある。

運用中の簡易計測器は定期的（例えば１年に１度）に試験を行い、管理基準を満足していることを確認しながら使用する。また、その結果を記録し計測器を管理する。

管理基準を満足していないことが確認された場合には、取扱説明書に従い点検を行う。その後、管理基準を満足していることを確認し測定に使用する。

実試料試験は、以下のような場合にも実施する。

① 特定排出水の性状が変化した場合

② 製造工程の変更や原材料などを変更した場合

③ 排水処理方法を変更した場合

表３－２　簡易計測器の管理基準

試験項目	計測回数	計測における許容差
検量線試験	各２回以上	測定範囲内の低濃度、中濃度及び高濃度の各標準試料溶液の計測値の平均値と対応する標準試料溶液濃度との差が標準試料溶液濃度の±15%以内であること。
実試料試験	３回以上	指定計測法[1)]による測定値の平均値と簡易計測器による計測値の平均値との誤差率[2)]が±20%以内であるか、あるいはその差が±0.1mgN/L 以内であるかのいずれかを満足すること。

注：1) 全窒素の指定計測法は、総和法(JIS K 0102 45.1)及び紫外吸光光度法(JIS K 0102 45.2)である。

2) 誤差率は、次式により求める。

$$誤差率(\%)=\frac{[簡易計測器の計測値の平均値]-[指定計測法の測定値の平均値]}{[指定計測法の測定値の平均値]}\times 100$$

3.1.3 性能基準及び管理基準の確認試験

(1) 標準試料溶液及び実試料の調製

ｉ) ゼロ調整液

ゼロ調整液はJIS K 0557で規定する水の種別A3の水で、窒素化合物を含まないものを用いる。

ⅱ) 標準試料溶液

標準試料溶液として窒素濃度 200mgN/L の硝酸カリウム溶液を、次のとおり調製する。JIS K 8548 に規定する硝酸カリウムをあらかじめ 105～110℃で約 3 時間加熱(JIS K0102)し、デシケータ中で放冷する。そのうち 1.444g をとり、少量のゼロ調整液に溶かして、全量フラスコ 1000mL に入れ、ゼロ調整液を標線まで加える。これを適宜希釈して使用する。又は、市販の硝酸性窒素標準原液(100mgN/L)を購入して、これを適宜希釈して使用する。標準試料溶液の調製例を表３－3 に示す。標準試料溶液は、使用時に調製する。

表３－３　標準試料溶液調製（例）

標準試料溶液濃度	全量フラスコ	硝酸性窒素標準原液[1)]の採取量
1.0mgN/L	500mL	5mL
2.0mgN/L	500mL	10mL
5.0mgN/L	500mL	25mL
10　mgN/L	200mL	20mL
20　mgN/L	200mL	40mL
50　mgN/L	100mL	50mL

注:1) 100mgN/L硝酸性窒素標準原液を用いる。

ⅲ）実試料

工場及び事業場の排水口より採取した試料は、十分かくはんしてSS分等を均一に分散させた後、指定計測法及び簡易計測器の計測用として、二つに分割する。

この実試料は、指定計測法による測定値の平均値と、簡易計測器による計測値の平均値との誤差率の確認試験に用いる。

(2) 性能基準及び管理基準の確認試験の手順

ⅰ）検量線試験

測定範囲内の低濃度、中濃度及び高濃度の標準試料液を調製する。それぞれの標準試料溶液を2回以上計測し、各計測値の平均値と標準試料溶液濃度との差が基準を満足していることを確認する。

ⅱ）実試料試験

簡易計測器により実試料を3回以上計測し、その平均値を求める。その平均値と指定計測法による測定値の平均値との誤差率が基準を満足していることを確認する。また、SS分がある場合は十分かくはんして、均一に分散させた後に測定を行う。

ⅲ）指定計測法による測定

簡易計測器により計測したものと同一の実試料を、全窒素の指定計測法である総和法（JIS K 0102　45.1）あるいは紫外吸光光度法（JIS K 0102　45.2）により、3 回以上の測定を行う。

なお、測定は試料採取後速やかに行うことが試料の変質を防ぐうえで、大切である。また、沈殿物がある場合は十分かくはんして、均一に分散させた後に測定を行う。

このとき実試料溶液について 3 回以上の測定を行っておき、その測定値の平均値と簡易計測器による計測値の平均値との誤差率が、表 3－2 に示した簡易計測器の基準を満足しており、測定操作に問題のなかったことを確認しておく。

3.2 りん

3.2.1 性能基準

特定排出水のりんに関する汚染状態の計測に用いる簡易計測器は、導入時に一定の性能を満足していることが必要である。また、その後の運用時においても一定の性能が維持されることが必要である。導入時に満足していなければならない簡易計測器の性能基準を、表 3－4 に示す。

ここで、標準試料溶液による検量線試験は、簡易計測器の基本性能を確認するものである。

表３－４　簡易計測器の性能基準

試験項目	計測回数	計測における許容差
検量線試験[1)]	各２回以上	測定範囲内の低濃度、中濃度及び高濃度の各標準試料溶液の計測値の平均値と対応する標準試料溶液濃度との差が標準試料溶液濃度の±10%以内であること。

注:1) 検量線試験は､標準試料溶液により検量線の直線性をチェックするものである。

3.2.2 管理基準

運用時における簡易計測器が満足していなければならない管理基準を、表3－5に示す。

ここで、検量線試験は簡易計測器の基本性能を確認するものである。また、実試料試験は計測器のその試料への適合性を確認するものである。機器導入時にも実試料試験を行い、妨害物質などの影響を確認しておく必要がある。

運用中の簡易計測器については、定期的(例えば１年に１度)に試験を行い、管理基準を満足していることを確認する。また､その結果を記録し計測器を管理する。

なお、管理基準を満足していないことが確認された場合には、取扱説明書に従い点検を行う。その後、管理基準を満足していることを確認し、測定に使用する。

実試料による試験は、以下のような場合にも実施する。

① 特定排出水の性状が変化した場合

② 製造工程の変更や原材料などを変更した場合

③ 排水処理方法を変更した場合

表３－５　簡易計測器の管理基準

試験項目	計測回数	計測における許容差
検量線試験	各２回以上	測定範囲内の低濃度、中濃度及び高濃度の各標準試料溶液の計測値の平均値と対応する標準試料溶液濃度との差が標準試料溶液濃度の±15%以内にあること。
実試料試験	３回以上	指定計測法[1]による測定値の平均値と簡易計測器による計測値の平均値との誤差率[2]が±20%以内であるか、あるいはその差が±0.05mgP/L 以内であるかのいずれかを満足すること。

注：1) 全りんの指定計測法は、ペルオキソ二硫酸カリウム分解法(JIS K0102 46.3.1)、硝酸・過塩素酸分解法(JIS K0102 46.3.2)及び硝酸・硫酸分解法(JISK0102 46.3.3)である。

２）誤差率は、次式により求める。

$$誤差率(\%)=\frac{[簡易計測器の計測値の平均値]-[指定計測法の測定値の平均値]}{[指定計測法の測定値の平均値]}\times 100$$

3.2.3 性能基準及び管理基準の確認試験

(1) 標準試料溶液及び実試料の調製

ｉ）ゼロ調整液

ゼロ調整液はJIS K 0557で規定する水の種別A3の水で、りん化合物を含まないものを用いる。

ⅱ）標準試料溶液

標準試料溶液としてりん濃度200mgP/Lのりん酸二水素カリウム溶液を、次のとおり調製する。

JIS K9007に規定するりん酸二水素カリウム（pH標準液用）をあらかじめ105±2℃で約2時間加熱(JIS K0102)し、デシケータ中で放冷する。そのうち0.879gをとり、少量のゼロ調整液に溶かして、全量フラスコ1000mLに入れ、ゼロ調整液を標線まで加える。又は、市販されているりん標準原液(1000mgP/L)を購入して、これを原液として適宜希釈して試験に使用する。標準試料溶液の調製例を表3－6に示す。標準試料溶液は、使用時に調製する。

表３－６　標準試料溶液調製（例）

標準試料溶液濃度	全量フラスコ	りん標準原液[1]の採取量
1.0mgＰ/L	1000mL	1mL
2.0mgＰ/L	1000mL	2mL
5.0mgＰ/L	1000mL	5mL
10　mgＰ/L	500mL	5mL
20　mgＰ/L	500mL	10mL
50　mgＰ/L	200mL	10mL

注:1) 1000mgP/Lりん標準原液を用いる。

ⅲ）実試料

工場及び事業場の排水口より採取した試料は、十分かくはんしてSS分等を均一に分散させた後、指定計測法及び簡易計測器の計測用として、二つに分割する。

この実試料は、指定計測法による測定値の平均値と、簡易計測器による計測値の平均値との誤差率の確認試験に用いる。

(2) 性能基準及び管理基準の確認試験の手順

ⅰ）検量線試験

測定範囲内の低濃度､中濃度及び高濃度の標準試料溶液をそれぞれ調製する。それぞれの標準試料溶液を2回以上計測し、各計測値の平均値と標準試料溶液濃度との差が、基準を満足していることを確認する。

ⅱ）実試料試験

簡易計測器により実試料を3回以上計測し、その平均値を求める。その平均値と指定計測法による測定値の平均値との誤差率が、基準を満足していることを確認する。また、SS分がある場合は十分かくはんして、均一に分散させた後に測定を行う。

ⅲ）指定計測法による測定

簡易計測器により計測したものと同一の実試料を、全りんの指定計測法であるペルオキソ二硫酸カリウム分解法(JIS K0102 46.3.1)、硝酸・過塩素酸分解法(JIS K0102 46.3.2)あるいは硝酸－硫酸分解法(JIS K0102 46.3.3)により、3回以上の測定を行う。

なお、測定は試料採取後速やかに行うことが試料の変質を防ぐ上で、大切である。また、SS分がある場合は十分かくはんして均一に分散させた後に測定を行う。

このとき実試料溶液について3回以上の測定を行っておき、その測定値の平均値と簡易計測器による計測値の平均値との誤差率が、表3－5に示した簡易計測器の基準を満足しており、測定操作に問題のなかったことを確認しておく。

４．半自動計測器の性能基準と管理基準

4.1 窒素

4.1.1 性能基準

特定排出水の窒素に関する汚染状態の計測に用いる半自動計測器は、導入時に一定の性能を満足していることが必要である。また、その後の運用時においても一定の性能が維持されていることが必要である。

なお、半自動計測器の導入に当たっては、特定排出水の年間を通じた全窒素の平均値が計測範囲の中央付近となるように最大目盛り値を選定し、性能基準及び管理基準の確認試験を行う。

導入時に満足していなければならない半自動計測器の性能基準を、表4－1に示す。

表４－１　半自動計測器の性能基準

計測対象	計測回数	繰返し計測における許容差
ゼロ校正液	３回以上	半自動計測器による各計測値とその平均値との差が最大目盛り値の±５％以内であること。
標準試料溶液	３回以上	半自動計測器による計測値の平均値と、標準試料溶液濃度との差が標準試料溶液濃度の±10％以内であるか、あるいは±0.1mgN/L 以内であるかのいずれかを満足すること。

4.1.2 管理基準

稼働時における半自動計測器が満足していなければならない管理基準を、表 4－2 に示す。

ここで、ゼロ校正液及び標準試料溶液による繰り返し計測は、半自動計測器の基本性能を確認するものである。実試料の測定は、計測器のその試料への適合性を確認するものである。

運用中の半自動計測器は定期的（例えば 1 年に 1 度）に試験を行い、管理基準を満足していることを確認しながら使用する。また、その結果を記録し計測器を管理する。

管理基準を満足していないことが確認された場合には、取扱説明書に従い点検し再度試験を行う。その後、管理基準を満足していることを確認し計測に使用する。

実試料による試験は、以下のような場合にも実施する。

① 特定排出水の性状が変化した場合

② 製造工程の変更や原材料などを変更した場合

③ 排水処理方法を変更した場合

表４－２　半自動計測器の管理基準

計測対象	計測回数	繰返し計測における許容差
ゼロ校正液	3 回以上	半自動計測器による各計測値とその平均値との差が最大目盛り値の±5%以内であること。
標準試料溶液	3 回以上	半自動計測器による計測値の平均値と、標準試料溶液濃度との差が標準試料溶液濃度の±15%以内であるか、あるいは±0.15mgN/L 以内であるかのいずれかを満足すること。
実試料	3 回以上	指定計測法 1) による測定値（3 回以上）の平均値と半自動計測器による計測値の平均値との誤差率 2) が±15%以内であるか、あるいはその差が±0.15mgN/L 以内であるかのいずれかを満足すること。

注：1) 全窒素の指定計測法は、総和法(JIS K 0102 45.1)及び紫外吸光光度法(JIS K 0102 45.2)である。

2) 誤差率は、次式により求める。

$$誤差率(\%) = \frac{[半自動計測器の計測値の平均値] - [指定計測法の測定値の平均値]}{[指定計測法の測定値の平均値]} \times 100$$

4.1.3 性能基準及び管理基準の確認試験

半自動計測器が性能基準及び管理基準を満たしているか否かは、ゼロ校正液及びスパン校正液で半自動計測器の目盛り校正を行った後、ゼロ校正液、標準試料溶液及び実試料をそれぞれ3回以上計測し、その繰返し計測における許容差より確認を行う。

(1) ゼロ校正液、スパン校正液、標準試料溶液及び実試料の調製

ⅰ) ゼロ校正液

ゼロ校正液はJIS K 0557で規定する水の種別A3の水で、窒素化合物を含まないものを用いる。

このゼロ校正液は、半自動計測器の目盛り校正及びゼロ校正液の繰返し計測における許容差の確認試験に用いる。

ⅱ) スパン校正液

スパン校正液は、スパン校正原液を半自動計測器の最大目盛り値に見合う濃度に希釈して用いる。以下にスパン校正原液及びスパン校正液の調製方法の例を示す。なお、詳細については半自動計測器の取扱説明書に従う。

①スパン校正原液

スパン校正原液として窒素濃度200mgN/Lの硝酸カリウム溶液を、次のとおり調製する。

JIS K 8548に規定する硝酸カリウムをあらかじめ105～110℃で約3時間加熱(JIS K 0102)し、デシケータ中で放冷する。そのうち1.444gをとり、少量のゼロ校正液に溶かして、全量フラスコ1000mLに入れ、ゼロ校正液を標線まで加える。

又は、市販の硝酸性窒素標準原液(100mgN/L)を購入して、これをスパン校正原液として用い適宜希釈して使用する。

②スパン校正液

半自動計測器の最大目盛り値に見合ったスパン校正液濃度を選定し、スパン校正原液をゼロ校正液で希釈して調製する（表4－3のスパン校正液調製表（例）を参照）。

例えば、10mgN/Lのスパン校正液の場合には、スパン校正原液50mLを全量フラスコ500mLにとり、ゼロ校正液を標線まで加える。このスパン校正液は、半自動計測器の目盛り校正に用いる。

表４－３　スパン校正液調製表（例）

スパン校正液濃度	全量フラスコ	スパン校正原液[1)]の採取量
1.0mgN/L	1000mL	10mL
2.0mgN/L	1000mL	20mL
5.0mgN/L	1000mL	50mL
10　mgN/L	500mL	50mL
20　mgN/L	100mL	20mL
50　mgN/L	100mL	50mL

注：1) 100mgN/L 硝酸性窒素原液を用いる。

ⅲ）標準試料溶液

標準試料溶液は、スパン校正原液を半自動計測器の測定範囲に見合う濃度（例えば、最大目盛り値の中央値付近の濃度）に希釈して用いる。

半自動計測器の最大目盛り値に見合った標準試料溶液濃度を選定し、スパン校正原液をゼロ校正液で希釈して調製する（表 4－4　標準試料溶液調製表（例）を参照）。

例えば、5mgN/L の標準試料溶液を調製する場合には、スパン校正原液 50mL を全量フラスコ 1000mL にとり、ゼロ校正液を標線まで加える。

この標準試料溶液は、半自動計測器による計測値と標準試料溶液濃度との差の確認試験に用いる。標準試料溶液は、使用時に調製する。

表４－４　標準試料溶液調製表（例）

標準試料溶液濃度	全量フラスコ	スパン校正原液[1)]の採取量
2.0mgN/L	1000mL	20mL
5.0mgN/L	1000mL	50mL
10　mgN/L	500mL	50mL
20　mgN/L	100mL	20mL
50　mgN/L	100mL	50mL

注：1) 100mgN/L 硝酸性窒素原液を用いる。

ⅳ）実試料

工場及び事業場の排水口より採取した試料は、十分かくはんして SS 分等を均一に分散させた後、指定計測法及び半自動計測器の計測用として、二つに分割する。

この実試料は、指定計測法による測定値の平均値と半自動計測器による計測値の平均値との誤差率の確認試験に用いる。

(2) 性能基準及び管理基準の確認試験の手順

ｉ）目盛り校正

目盛り校正は、半自動計測器内各部の汚れ等を除去した後に行う。目盛り校正は、ゼロ及びスパン校正を行うことにより実施する。半自動計測器の一般的なゼロ及びスパン校正の手順の例を図 4－1 に示す。なお、詳細については取扱説明書に従う。

目盛り校正を行った後、図 4－2 の手順でゼロ校正液、標準試料溶液及び実試料の計測を行い、それぞれの基準を満足していることを確認する。

ⅱ）ゼロ校正液の計測

ゼロ校正液を 3 回以上計測し、その計測値の平均値と各計測値との差が基準を満足していることを確認する。

ⅲ）標準試料溶液の計測

標準試料溶液を 3 回以上計測し、計測値の平均値と標準試料溶液濃度との差が基準を満足していることを確認する。

ⅳ）実試料の計測

実試料を 3 回以上計測し、その平均値を求める。

その平均値と指定計測法による測定値の平均値との誤差率が、基準を満足していることを確認する。また、沈殿物がある場合は十分かくはんして、均一に分散させた後に計測を行う。

ｖ）指定計測法による測定

半自動計測器により計測したものと同一の実試料を、全窒素の指定計測法である総和法（JIS K 0102 45.1）あるいは紫外吸光光度法（JIS K 0102 45.2）により、3 回以上の測定を行う。

なお、測定は試料採取後速やかに行うことが試料の変質を防ぐうえで、大切である。また、沈殿物がある場合は十分かくはんして、均一に分散させた後に測定を行う。

このとき実試料溶液について 3 回以上の測定を行っておき、その測定値の平均値と半自動計測器による計測値の平均値との誤差率が表 4－2 に示した半自動計測器の基準を満足しており、測定操作に問題のなかったことを確認しておく。

4.2 りん

4.2.1 性能基準

特定排出水のりんに関する汚染状態の計測に用いる半自動計測器は、導入時に一定の性能を満足していることが必要である。また、その後の運用時においても一定の性能が維持されていることが必要である。

なお、半自動計測器の導入に当たっては、特定排出水の年間を通じた全りんの平均値が計測範囲の中央付近となるように最大目盛り値を選定し、性能基準及び管理基準の確認試験を行う。

導入時に満足していなければならない半自動計測器の性能基準を、表4－5に示す。

表４－５　半自動計測器の性能基準

計測対象	計測回数	繰返し計測における許容差
ゼロ校正液	３回以上	半自動計測器による各計測値とその平均値との差が最大目盛り値の±5%以内であること。
標準試料溶液	３回以上	半自動計測器による計測値の平均値と、標準試料溶液濃度との差が標準試料溶液濃度の±10%以内であるか、あるいは±0.03mgP/L以内であるかのいずれかを満足すること。

4.2.2 管理基準

運用時における半自動計測器が満足していなければならない管理基準を、表4－6に示す。

ここで、ゼロ校正液及び標準試料溶液による繰り返し計測は、半自動計測器の基本性能を確認するものである。また、実試料の計測は、計測器のその試料への適合性を確認するものである。

運用中の半自動計測器については、定期的(例えば 1 年に 1 度)に試験を行い管理基準を満足していることを確認する。また、その結果を記録し計測器を管理する。

管理基準を満足していないことが確認された場合には、取扱説明書に従い点検し再度試験を行う。その後、管理基準を満足していることを確認し、測定に使用する。

実試料による試験は、以下のような場合にも実施する。

①特定排出水の性状が変化した場合

②製造工程の変更や原材料などを変更した場合

③排水処理方法を変更した場合

表４－６　半自動計測器の管理基準

計測対象	計測回数	繰返し計測における許容差
ゼロ校正液	３回以上	半自動計測器による各計測値とその平均値との差が最大目盛り値の±5%以内であること。
標準試料溶液	３回以上	半自動計測器による計測値の平均値と、標準試料溶液濃度との差が標準試料溶液濃度の±15%以内であるか、あるいは±0.05mgP/L 以内であるかのいずれかを満足すること。
実試料	３回以上	指定計測法 1) による測定値（3 回以上）の平均値と半自動計測器による計測値の平均値との誤差率 2) が±15%以内であるか、あるいはその差が±0.05mgP/L 以内であるかのいずれかを満足すること。

注：1) 全りんの指定計測法は、ペルオキソ二硫酸カリウム分解法(JIS K0102 46.3.1)、硝酸・過塩素酸分解法(JIS K0102 46.3.2)及び硝酸・硫酸分解法(JIS K0102 46.3.3)である。

2) 誤差率は、次式により求める。

$$
誤差率(\%) = \frac{[半自動計測器の計測値の平均値]-[指定計測法の測定値の平均値]}{[指定計測法の測定値の平均値]} \times 100
$$

4.2.3 性能基準及び管理基準の確認試験

半自動計測器が性能基準及び管理基準を満たしているか否かは、ゼロ校正液及びスパン校正液で半自動計測器の目盛り校正を行った後、ゼロ校正液、標準試料溶液及び実試料をそれぞれ3回以上計測し、その繰返し計測における許容差により確認を行う。

(1) ゼロ校正液、スパン校正液、標準試料溶液及び実試料の調製

ｉ）ゼロ校正液

ゼロ校正液はJIS K 0557で規定する水の種別A3の水で、りん化合物を含まないものを用いる。

このゼロ校正液は、半自動計測器の目盛り校正及びゼロ校正液の繰返し計測における許容差の確認試験に用いる。

ⅱ）スパン校正液

スパン校正液は、スパン校正原液を半自動計測器の最大目盛り値に見合う濃度に希釈して用いる。以下にスパン校正原液及びスパン校正液の調製方法の例を示す。なお、詳細については半自動計測器の取扱説明書に従う。

①スパン校正原液

スパン校正原液としてりん濃度200mgP/Lのりん酸二水素カリウム溶液を、次のとおり調製する。

JIS K 9007に規定するりん酸二水素カリウム（pH標準液用）をあらかじめ105±2℃で約2時間加熱(JIS K 0102)し、デシケータ中で放冷する。そのうち0.879gをとり、少量のゼロ校正液に溶かして、全量フラスコ1000mLに入れ、ゼロ校正液を標線まで加える。又は、市販されているりん標準原液(1000mgP/L)を購入して、これをスパン校正原液として適宜希釈してスパン校正液を調製する。

②スパン校正液

半自動計測器の最大目盛り値に見合ったスパン校正液濃度を選定し、スパン校正原液をゼロ校正液で希釈して調製する(表4－７のスパン校正液調製表（例）を参照)。

例えば、10mgP/Lのスパン校正液の場合には、りん校正原液5mLを全量フラスコ500mLにとり、ゼロ校正液を標線まで加える。このスパン校正液は、半自動計測器の目盛り校正に用いる。

表４－７　スパン校正液調製表（例）

スパン校正液濃度	全量フラスコ	スパン校正原液[1)]の採取量
1.0mgP/L	1000mL	1mL
2.0mgP/L	1000mL	2mL
5.0mgP/L	1000mL	5mL
10　mgP/L	500mL	5mL
20　mgP/L	500mL	10mL
50　mgP/L	200mL	10mL

注：1) 1000mgP/Lりん標準原液を用いる。

ⅲ）標準試料溶液

標準試料溶液は、スパン校正原液を半自動計測器の計測範囲に見合う濃度（例えば、最大目盛り値の中央値付近の濃度）に希釈して用いる。

半自動計測器の最大目盛り値に見合った標準試料溶液濃度を選定し、スパン校正原液をゼロ校正液で希釈して調製する（表4－8 標準試料溶液調製表（例）を参照）。

例えば、5mgP/Lの標準試料溶液を調製する場合には、スパン校正原液5mLを全量フラスコ1000mLにとり、ゼロ校正液を標線まで加える。

この標準試料溶液は､半自動計測器による計測値と標準試料溶液濃度との差の確認試験に用いる。標準試料溶液は、使用時に調製する。

表４－８　標準試料溶液調製表（例）

標準試料溶液濃度	全量フラスコ	スパン校正原液[1)]の採取量
1.0mgP/L	1000mL	1mL
2.0mgP/L	1000mL	2mL
5.0mgP/L	1000mL	5mL
10　mgP/L	500mL	5mL
20　mgP/L	500mL	10mL
50　mgP/L	200mL	10mL

注：1) 1000mgP/L標準試料原液を用いる。

ⅳ）実試料

工場及び事業場の排水口より採取した試料は､十分かくはんしてＳＳ分等を均一に分散させた後､指定計測法及び半自動計測器の計測用として､二つに分割する。

この実試料は、指定計測法による測定値の平均値と半自動計測器による計測値の平均値との誤差率の確認試験に用いる。

(2) 性能基準及び管理基準の確認試験の手順

ⅰ）目盛り校正

目盛り校正は、計測器内各部の汚れ等を除去した後に行う。目盛り校正は、実際にはゼロ及びスパン校正を行うことにより実施する。半自動計測器の一般的なゼロ及びスパン校正の手順の例を図4－1に示す。なお、詳細については取扱説明書に従う。

目盛り校正を行った後、図4－2の手順でゼロ校正液、標準試料溶液及び実試料の計測を行い、それぞれの基準を満足していることを確認する。

ⅱ）ゼロ校正液の計測

ゼロ校正液を3回以上計測し、その計測値の平均値と各計測値との差が、基準を満足していることを確認する。

ⅲ）標準試料溶液の計測

標準試料溶液を3回以上計測し、計測値の平均値と標準試料溶液濃度との差が、基準を満足していることを確認する。

ⅳ）実試料の計測

実試料を3回以上計測し、その平均値を求める。

その平均値と、指定計測法による測定値の平均値との誤差率が、基準を満足していることを確認する。また、SS分がある場合は十分かくはんして、均一に分散させた後に計測を行う。

ⅴ）指定計測法による測定

半自動計測器により計測したものと同一の実試料を、全りんの指定計測法であるペルオキソ二硫酸カリウム分解法(JIS K0102 46.3.1)、硝酸・過塩素酸分解法(JIS K0102 46.3.2)あるいは硝酸－硫酸分解法(JIS K0102 46.3.3)により、3回以上の測定を行う。

なお、測定は試料採取後速やかに行うことが試料の変質を防ぐうえで、大切である。また、SS分がある場合は十分かくはんして、均一に分散させた後に測定を行う。

このとき実試料溶液について3回以上の測定を行っておき、その測定値の平均値と半自動計測器による計測値の平均値との誤差率が、表4－6に示した半自動計測器と同じ基準を満足しており、測定操作に問題のなかったことを確認しておく。

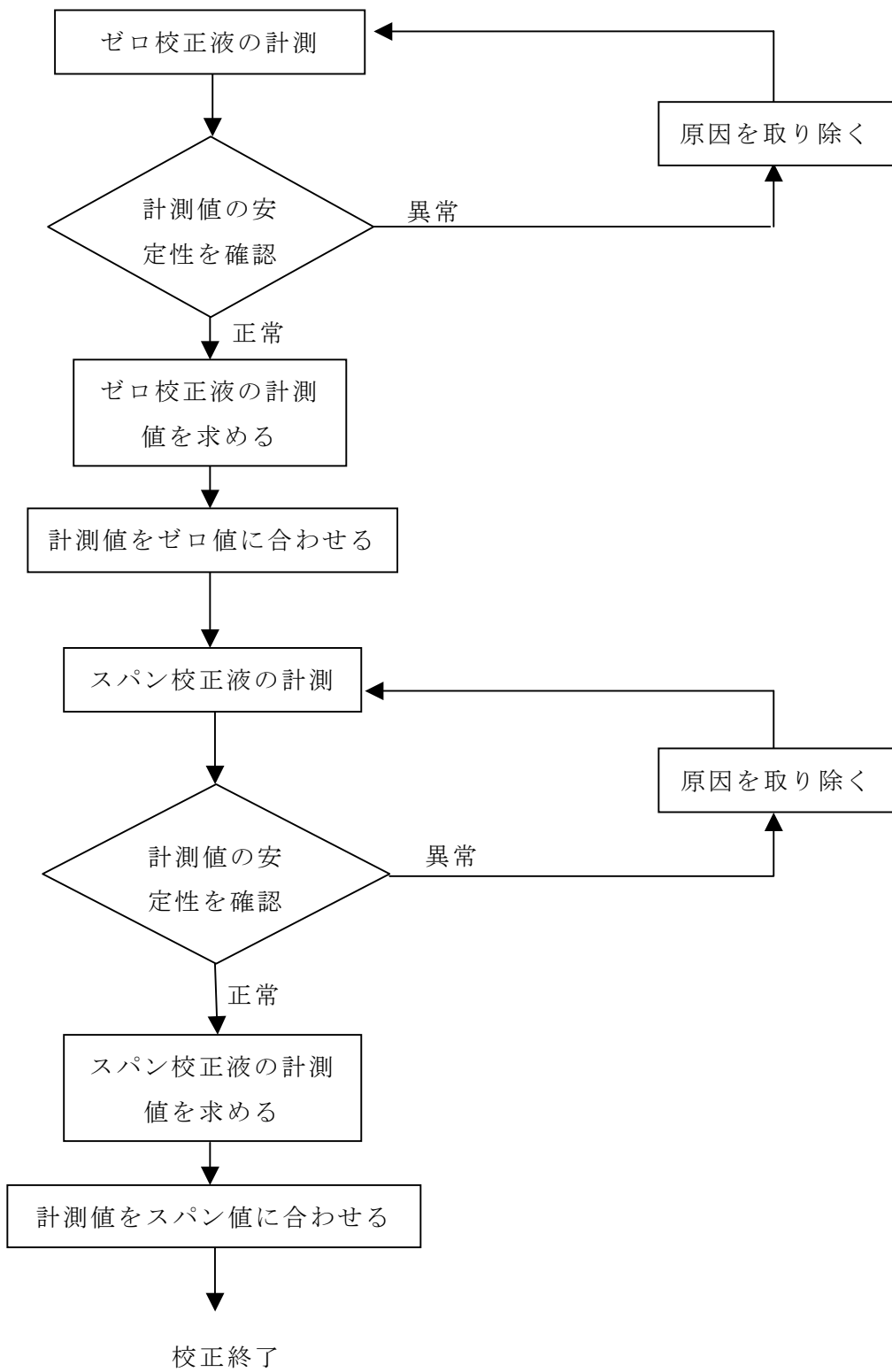



図4－1　ゼロ及びスパン校正の手順（例）

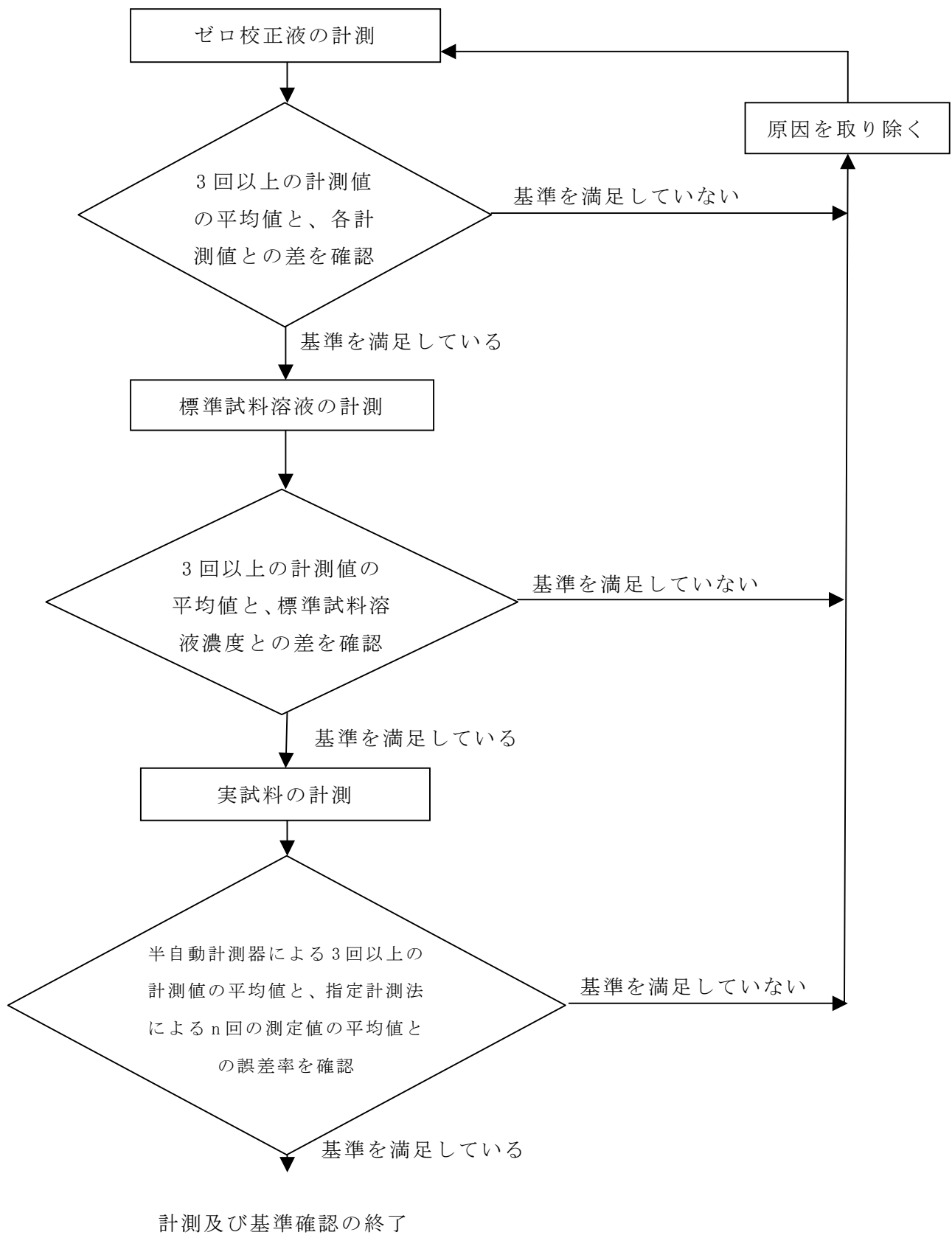



図4－2　計測及び基準確認の手順（例）

５．簡易計測器・半自動計測器の測定上の注意事項

5.1 誤差とその考え方

測定を行うにあたっては、自分の試験方法がどのくらいの誤差を含むのかを知っておく必要がある。一般的に誤差はある操作を行うことによって生じるが、その操作が多ければ多いほど誤差も積算されていく。全体の誤差は、次のような式で表される。

$$\sigma^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 + \cdots + \sigma_i^2$$

σ ：全体の標準偏差　、σ_i ：i 操作の標準偏差

全体の誤差を少なくするためには、特に大きな誤差要因の削除につとめる必要がある。サンプリング時の誤差は比較的大きくなる傾向がある。例えば、使用する計量器具に何を使うかによって誤差は大きくなる。ガラス器具では、ホールピペット<メスピペット<メスシリンダの順で誤差が大きくなる。最近よく使われているマイクロディスペンサは、機種によって許容誤差が明記されているので、測定状況にあったものを使用する。ただし、使用期間に伴い誤差が変化する場合もあるため、確認するなどの注意をする必要がある。

誤差は操作手順が増えるほど大きくなるが、求める精度を十分考慮の上、使用器具や分析手順を選択する必要がある。簡易計測器や半自動計測器では、操作手順を少なくして測定操作からの誤差を少なくする工夫がされている。

指定計測法である JIS K 0102（工場排水試験方法）では、全窒素の場合の繰り返し精度は変動係数で 3～10%、全りんの場合では 2～10%と記載されている。

5.2 妨害物質への配慮

全窒素及び全りんの測定において、分析方法の違いによりそれぞれ妨害となる物質が異なる。全窒素の場合、指定計測法でも総和法と UV 法では異なるし、簡易計測器や半自動計測器でもその測定方法によって異なる。表 5－1 に測定方法とその適合を示す。

① 臭化物やよう化物などが多い試料

窒素の測定において UV 法を用いる場合、試料中に臭化物、よう化物やクロムなどが多いと一般的に高めの値となる。これは、臭化物、よう化物やクロムなどが硝酸と同様に紫外部（220nm 付近）に吸収帯を持つためである。

りんの測定の場合はほとんど影響されない。

② 難分解性物質が多く含まれる試料

窒素の測定の場合、難分解性物質が多く含まれる試料では化学発光法が高めの値となる場合がある。これは、化学発光法が燃焼によって分解するため高い分解効率であるのに対し、他の方法は試薬による分解を用いるため分解効率が下がるためである。

窒素及びりん測定において加熱分解機器によって分解効率が異なる場合が考えられるため、分解時間や分解温度を変える必要がある場合もある。

③ 機器の導入にあたって

機器を導入する際には、取扱説明書などの資料によって十分に妨害物質などを確認する必要がある。また、試料の状況によっては対比する指定計測法を選択する必要がある。

④ 妨害物質への対応

妨害物質が多い場合には、試料を何らかの処理をし妨害を取り除く必要がある。前処理方法は機器によって異なるため、取扱説明書などの資料を参考にするとよい。最も簡単な前処理方法としては、試料を純水で希釈することによって妨害物質の影響を少なくする方法がある。ただし、この場合に測定濃度範囲も変わってしまうので、どのくらいに希釈するかをあらかじめ調べておく必要がある。

有効濃度範囲：下限値×希釈率　～　上限値×希釈率

例）全窒素測定で測定範囲 0.2～10mg/L、塩分妨害リミット 0.35%の場合

希釈率：10 倍　　有効濃度範囲：2～100mg/L

表５－１　測定方法と適合

	測定	測定方法	一般排水	海水	SS	分解温度及び時間	発色時間	測定濃度(mg/L)	備考
全窒素	簡易	ｼﾞﾒﾁﾙﾌｪﾉｰﾙ法	◎	◎	○	100℃、60分	15分	1～16	専用ヒータ
		Zn還元ﾅﾌﾁﾙｴﾁﾚﾝｼﾞｱﾐﾝ法	◎	◎	○	120℃、30分	10分	0.2～10	専用ヒータ
		Cd還元ｹﾞﾝﾁｼﾝ酸法	◎	◎	○	120℃、30分	6分	0.1～10	オートクレーブ
		ｸﾛﾓﾄﾛｰﾌﾟ酸法	◎	◎	○	105℃、30分	10分	0.5～25	専用ヒータ
		UV法	◎	○1)	○	120℃、30分	－	0.05～2	オートクレーブ
	半自動	Cu-Cd還元ﾅﾌﾁﾙｴﾁﾚﾝｼﾞｱﾐﾝ法(FIA)	◎	○	△2)	150℃ 連続加熱	－	0.02～10	
		UV法(FIA)	◎	○1)	△2)	150℃ 連続加熱	－	0.05～20	
		Cu-Cd還元ﾅﾌﾁﾙｴﾁﾚﾝｼﾞｱﾐﾝ法(CFA)	◎	◎	△2)	120℃ 連続加熱	－	0.02～10	
		UV法(CFA)	◎	○1)	△2)	120℃ 連続加熱	－	0.05～10	
		化学発光法	◎	◎	△2)	750℃	5分	0～500	
		化学発光法	◎	◎	△2)	850℃	5分	0～100	
	指定計測	総和法	◎	◎	○	蒸留	30～60分	8～160（μｇ）	ケルダール蒸留
		UV法	◎	○1)	○	120℃、30分	－	5～50（μｇ）	オートクレーブ
全りん	簡易	モリブデン青法	◎	◎	○	120℃、30分	10分	0.05～5	専用ヒータ
		モリブデン青法	◎	◎	○	120℃、30分	2分	0.01～0.8	オートクレーブ
		モリブデン青法	◎	◎	○	120℃、30分	5分	0.03～1.6	オートクレーブ
		モリブデン青法	◎	◎	○	100℃、60分	10分	0.05～1.5	専用ヒータ
		モリブデン青法	◎	◎	○	150℃、30分	2分	0.02～1.1	専用ヒータ
	半自動	モリブデン青法(FIA)	◎	◎	△2)	150℃ 連続加熱	－	0.02～2	
		モリブデン青法(CFA)	◎	◎	△2)	120℃ 連続加熱	－	0.005～1	
	指定計測	モリブデン青法	◎	◎	○	120℃、30分	15分	1.25～25（μg）	オートクレーブ

◎：適合　○：やや適合　△：処理が必要　　注：1) 多少高め　2) ろ過必要

5.3 コンタミネーションの混入に対する防御

様々な試料を測定している場合、前の測定時の汚れなどが混入することがある。特に、濃度が高い試料の後に濃度の低い試料を測定した場合は、その影響が大きくなることがある。このような影響を防ぐためには、使用器具類の十分な洗浄と使用器具の専用化が望ましい。

試料の採取にあたっては、採取容器を試料で十分共洗いをした後に行う。試料採取後の容器は、次の試料採取まで純水又は水道水で洗浄し乾燥させておく。

採取された試料は、次のことに注意する。

① 簡易計測器の場合には、サンプルの計量する器具、酸化分解に使用する反応容器、吸収セル部に汚れが蓄積し易いために、使用前及び使用後に純水で十分に洗浄する必要がある。

② 半自動計測器の場合は､機器に試料を注入するためのシリンジやインジェクションバルブに汚れが付きやすいので注意をする。洗浄等についての詳細は、それぞれの取扱説明書を参照する。オートサンプラなどを使用する場合は、サンプル瓶の洗浄に気を付けるとよい。

5.4 試薬の取扱い

① 発色試薬や標準溶液の有効期限に注意し、有効期限の切れた発色試薬及び標準液は使用しないこと。

② 発色試薬や標準溶液等は、乾燥した冷暗所に保存すること。

③ 測定後の廃液処理は、取扱説明書に従い注意して行うこと。

発色試薬によっては、やむを得ず有害物質を含むものがある。全窒素の測定ではカドミウムや亜鉛による還元操作を行うものがあるため、取扱いには十分に注意し適正に処理する。

5.5 日常の点検と標準操作手順書の作成

実際に測定をしてみると測定者によって測定値にばらつきがあったり、機器の管理がしっかりできていないために、異常値を示すことがある。このため、あらかじめ機器の維持管理方法及び測定手順をその現場にあわせて決めておく必要がある。

測定手順はできるだけ標準化をし、測定者が変わってもある程度の精度の確保ができるようにしなければならない。このため導入時に標準操作手順書（SOP）を定めておくとよい。SOPは取扱説明書を参考に、試料の採取場所、採取方法、運搬、試料の保存方法、前処理（希釈など）方法、測定方法、廃液処理、データの処理などをできるだけ簡潔に記載する。例として図 5－1 に示す。また、維持管理方法についても同様に操作手順を決めておく必要がある。

この操作手順に関しては一定の期間の後に見直しをし、実行していくうえで支障がないか、目的精度が維持できるかなどを吟味する必要がある。また、並行してこの操作手順に基づき実務者の訓練を行い分析技量の差がないように心がける必要がある。

測定値が異常かどうかは、あらかじめ定めた管理基準値や過去のデータの積み重ねより判断し、疑わしい状況であれば再度測定をする。また、指定計測法による測定を試み、検証する必要がある。このため、測定試料は一連の検証が済むまで保存をし、問題のないことを確認のうえ破棄する。

5.6 簡易計測器での特記すべき注意事項

(1) 操作時において

① 使用する発色試薬は、各計測器に指定されたものを用いること。

② 測定に用いる試料量は、各計測器により決められた量を守ること。
　試料量が異なると正しい測定結果は得られない。

③ 発色操作は、指定された温度範囲内で行うこと。
　発色は化学反応を利用していることから、指定の温度範囲を超えると反応の進行度合いに変化を与え測定値に影響する。

④ 発色操作は、指定された方法で行うこと。
　使用する容器については容器を別に用意する場合と、吸収セル内で発色を行う場合がある。

⑤ 還元操作時間及び発色時間は、それぞれ決められた時間を守ること。
　測定結果に影響するので注意する必要がある。

⑥ 妨害物質が予想される場合に定量分析を行うためには、5.2 ④に示す試料の前処理が必要となる。

⑦ 発色が強すぎて測定濃度範囲を超えた場合には、測定範囲内に入るように試料を希釈して、再度分解操作を行い発色させ測定する。

⑧ 試料の希釈に関しては全量ピペット、全量フラスコ、又はメスシリンダ、メスピペット、マイクロピペットなどを用いること。

⑨ 試料の分解を行う際は、試料を均一にして分解瓶に一定量採取する。

⑩ 有機物の多い試料の場合は、希釈をしてから分解操作を行う。

(2) 測定時において

① 吸収セルは、対照液を測定したときに用いたものを用いるのが望ましい。

② 発色試薬添加時に指定の発色以外の色を呈していたり、沈殿が生じた場合には妨害物質が含まれる恐れがあるので、この場合は試料の前処理を行う。

③ セルホルダに吸収セルをセットする場合には、吸収セルの表面をきれいに拭き取り水滴や汚れなどがないようにすること。

④ 吸収セルは測定終了後、直ちに取り出して洗浄し、常に清浄な状態で保管すること。

(3) 分解及び測定の温度と時間

温度の影響は、加熱分解時はさることながら、試薬による発色時に顕著に現れる。特に簡易計測器の場合には現場に近いところで測定することも多く、測定環境の温度コントロールが十分に出来ているとは言い難い。

試薬による発色法を採用している機器の場合、一般的に温度が低ければ測定値は低めに、高ければ高めに出る傾向がある。 従って、同一試料においても冬場は低く夏場は高めという現象もあり得るため、できるだけ一定の温度の条件下で行うことが望ましい。

加熱分解の時間は試料の分解効率に影響を与える。試料が比較的分解を受けやすい場合はよいが、難分解性の試料の場合は加熱分解時間や熱効率によってばらつきがでる。本来は 100%の分解が望ましいが、試薬による分解を用いている場合は試料によってのばらつきが出てしまう。指定計測法ではオートクレーブによる分解を行っており、これと異なる直接加熱法や流れ分析法は差が出る可能性があるため、あらかじめ吟味する必要がある。加熱分解時間を調整できるものもあり、難分解性の試料の場合は分解時間を長めにした方がよい場合もある。容易に分解する試料に関しては、逆に加熱分解時間を短くすることで測定時間の短縮を行うことも可能である。

試薬による発色を伴う場合や還元反応をする場合も時間に左右されるため、定められた時間を守る様に心がけた方がよい。一般に発色時間が長くなると値が高くなる傾向ではあるが、ある時間以上すぎると徐々に低くなってしまう場合もあるので、定められた発色時間で測定する事が重要である。

5.7 半自動計測器での特記すべき注意事項

① 試料溶液が多量の SS 分を含む場合は、目詰まりなどの原因になるため、あらかじめ試料を均一化（ホモジナイズ）するなどの前処理が必要である。

② 試料溶液に臭化物やよう化物が多く含まれる場合や、排水に海水が混じるようなときは紫外吸光光度法による測定では窒素の値が高めとなる。

③ 試料を注入するためのシリンジやインジェクションバルブには、汚れが付きやすいので定期的に洗浄又は交換をする必要がある。

④ 装置は直射日光のあたるところを避け、極力温度変化の少ないところに設置するのが望ましい。

⑤ 試薬はつぎ足しをして使用をすると濃度が変わったり、汚れの混入や試薬の劣化の恐れがあるため、つぎ足しをしての使用は望ましくない。試薬交換時は必ず校正が必要となる。

⑥ 装置によって取扱いが異なるため、詳細は装置に付属する取扱説明書を参照する。

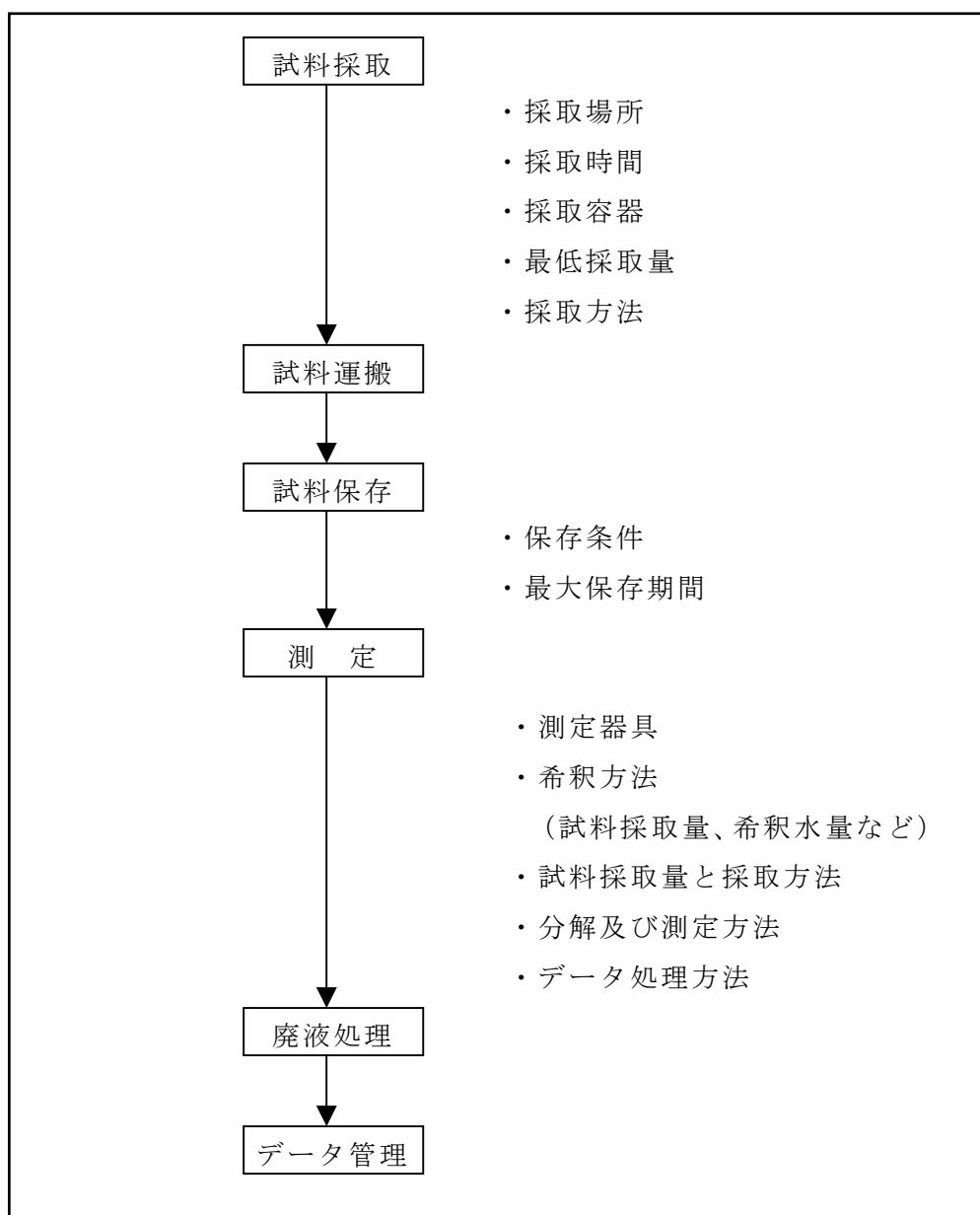



図5－1　標準操作手順書(SOP)で定める項目（例）

６．計測器の維持管理手法

簡易計測器及び半自動計測器を有効利用していくうえでは、計測器の維持管理が必要となる。また計測器が長期にわたり安定した性能を維持するためにも、機器の維持管理や測定に使用する試薬等の適正な管理が必要である。日常の測定にあたっては、試料採取から測定方法、維持管理方法を定めた標準操作手順書(SOP)を作成し、これに従って測定することにより、常に同じ条件で測定が可能となる（5.5項を参照)。

簡易計測器及び半自動計測器による全窒素、全りんの測定値は、手分析と高い相関性を示している（資料の項の図１～４を参照)。

この測定精度を維持していくためには、それぞれの計測器についての維持管理を適切に実施しなければならない。

6.1 全窒素・全りん簡易計測器の維持管理

吸光光度法による簡易計測器では、発色操作を簡易化するため、測定項目ごとに専用試薬が用意されており、誰でも簡単に水質測定を行うことができる。簡易計測器を有効利用するためには計測器の維持管理及び精度管理が必要で、定期的に機器の点検を行い、異常が認められた場合は製造業者へ修理・点検を依頼する。

6.1.1 計測器の保管及び使用場所

現場にて測定ができる計測器や試験室で測定できるものがあるが､試験室での保管及び使用場所は以下のような条件を満たす場所とする。

① 高温多湿の場所に保管しないようにする。

② 直射日光を避け、強い磁場や振動のないこと。

③ 腐食性の気体や、測定波長領域に吸収を持つ気体がないこと。

④ ほこりが少ないこと。

6.1.2 維持管理モデル

吸光光度法による簡易計測器の維持管理及び精度管理手法については、計測器の取扱説明書を読み、あらかじめ計測器を管理するうえで要点を把握することが重要である。また、機器によっては電源投入時に光源、分光器などを自動的に自己診断を行うものがあり、機器の管理に利用することができる。参考として簡易計測器の一般的な維持管理例を表6－1に示す。

表６－１　吸光光度法による簡易計測器の維持管理モデル

管理項目				検査方法	管理基準	管理周期			規格外の時の対処法
						使用時	6ヶ月	12ヶ月	
構成	測定器	1	光源ランプ	目視	点灯する	○			ランプ交換
		2	吸収セル	目視	キズがない	○			吸収セルの交換
		3	吸収セル室内	目視	汚れがない	○			吸収セル室内を拭き取る
	試薬及び発色反応	4	試薬の有効期限	試薬記載の有効期限を確認	有効期限内である	○			試薬を新しくする
		5	試薬発色、汚れ	目視	変色、汚れがない	○			試薬を交換する
		6	試料の性状	濁りなどを確認	濁りがないなど	○			試料の前処理
		7	試料温度	試料温度を確認	指定の温度範囲である	○			指定の範囲内にする
		8	妨害物質	沈殿の生成や異常な発色を確認	沈殿がなく発色が正常である	○			試料の前処理
		9	濃度範囲	測定範囲内で行う	指定の測定範囲である	○			試料を希釈する
		10	標準夜の有効期限	標準夜記載の有効期限を確認	有効期限内である	○			標準夜を新しくする
		11	標準夜の保存状態（密栓）	目視	密栓されている	○			水分蒸発により濃度変化の可能性があるので交換する
		12	標準夜の保存条件（温度、場所等）	目視	冷暗所に保存する	○			濃度変化の可能性があるので交換する
性能		13	検量線	濃度既知の標準夜1点を測定	±15%以内にある		○	○	試薬、標準夜を確認

6.2　全窒素・全りん半自動計測器の維持管理

計測器を良好な状態で使用し、正しい指示値を維持するためには、日常の適切な保守点検が大切である。日常の保守点検の事項、周期、実施方法等は試料の性状、設置場所、配管等によって異なるため、計測器ごとに決めることが重要である。

測定方法により日常の維持管理方法が違ってくるが、基本的な構成（例）を図 6－1 に示し、日常の保守点検手順（例）を図 6－2 に、保守・点検表（例）を表 6－2 に、故障対策（例）を表 6－3 に示す。

6.2.1 全窒素・全りん半自動計測器の構成例

計測器は、試薬貯蔵部、試料(希釈水)･採水部、分解及び反応部、吸光度(化学発光)計測部、洗浄機構部、指示・記録・外部入出力部で構成される。

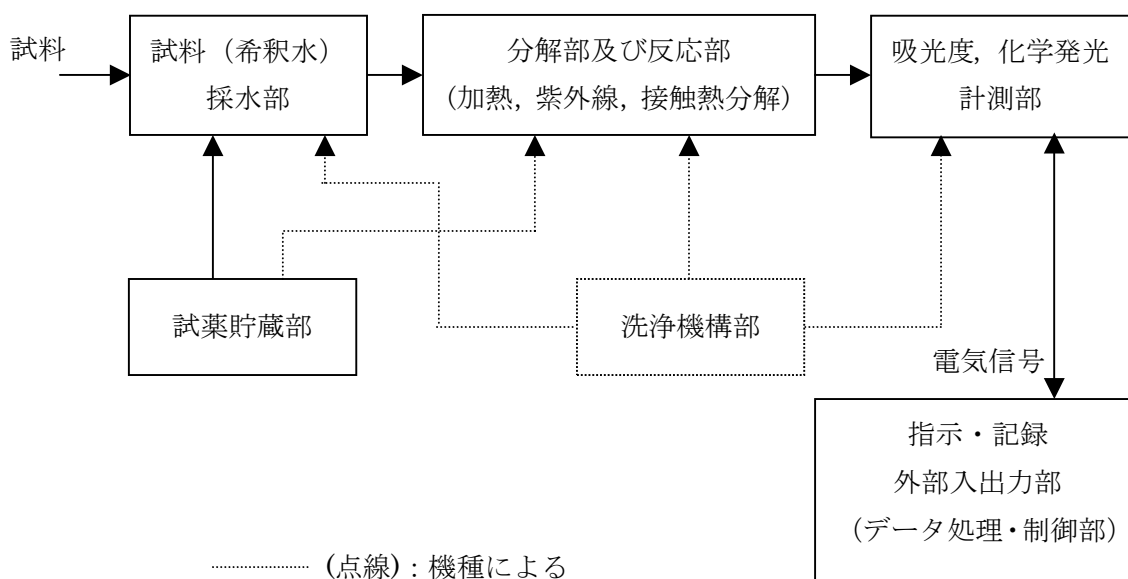



図６－１　全窒素・全りん半自動計測器の装置構成（例）

① 試薬貯蔵部

キャリア液、ペルオキソ二硫酸カリウム溶液、水酸化ナトリウム溶液及び塩酸溶液、ナフチルエチレンジアミン溶液、モリブデン酸アンモウム溶液、アスコルビン酸溶液等を、分析に必要な時間の運転が可能な量が貯蔵できる貯槽で構成されている。ただし、接触熱分解法ではこの部分がない。

② 試料(希釈水)・採水部

試料(希釈水)・採水部は、試料（希釈水)、キャリア液や試薬を正確に計量し、所定の部分に送液される機能をもち、試料計量器、希釈水計量器、分解・反応薬液計量器等と送液ポンプで構成されている。

接触熱分解法ではキャリア液の代わりにキャリアガスが必要とされる。

③ 分解部及び反応部

加熱分解部は、温度計、ヒータ及び耐薬品耐圧製容器より構成され、高温下で試料を酸化分解する。反応部はかくはん器及び冷却反応槽より構成され、分解した試料を適温まで冷却させている。また、pH 調整、発色試薬等の注入を行っている。

接触熱分解法では熱分解触媒が充填された高温の反応部で窒素成分を一酸化窒素に変換される。

④ 吸光度・化学発光計測部

吸光度計測部は、光源ランプ、吸収セル、干渉フィルタ(測定方法により波長が異なる)及び検出器より構成されている。

接触熱分解法では光源ランプがなく、オゾン発生器が付属している。

⑤ 表示・記録・外部入出力部

表示・記録部は、吸光度・化学発光計測部で計測された計測値から濃度値を算出する演算機能及び表示・記録する機能をもっている。 また、外部入出力部は、入力接点信号、出力接点信号及び計測値出力信号を外部に出すための部分である。さらに、制御部は、各機能部の制御、各センサ信号の処理行う部分である。

⑥ 洗浄機構部

洗浄機構部は、洗浄水槽、洗浄弁等から構成されており、各部の洗浄を行う部分である。

洗浄機構部のない機種については、スタートアップ時、シャットダウン時に純水を装置に流し系内を洗浄する必要がある。

6.2.2 日常の保守点検手順（例）

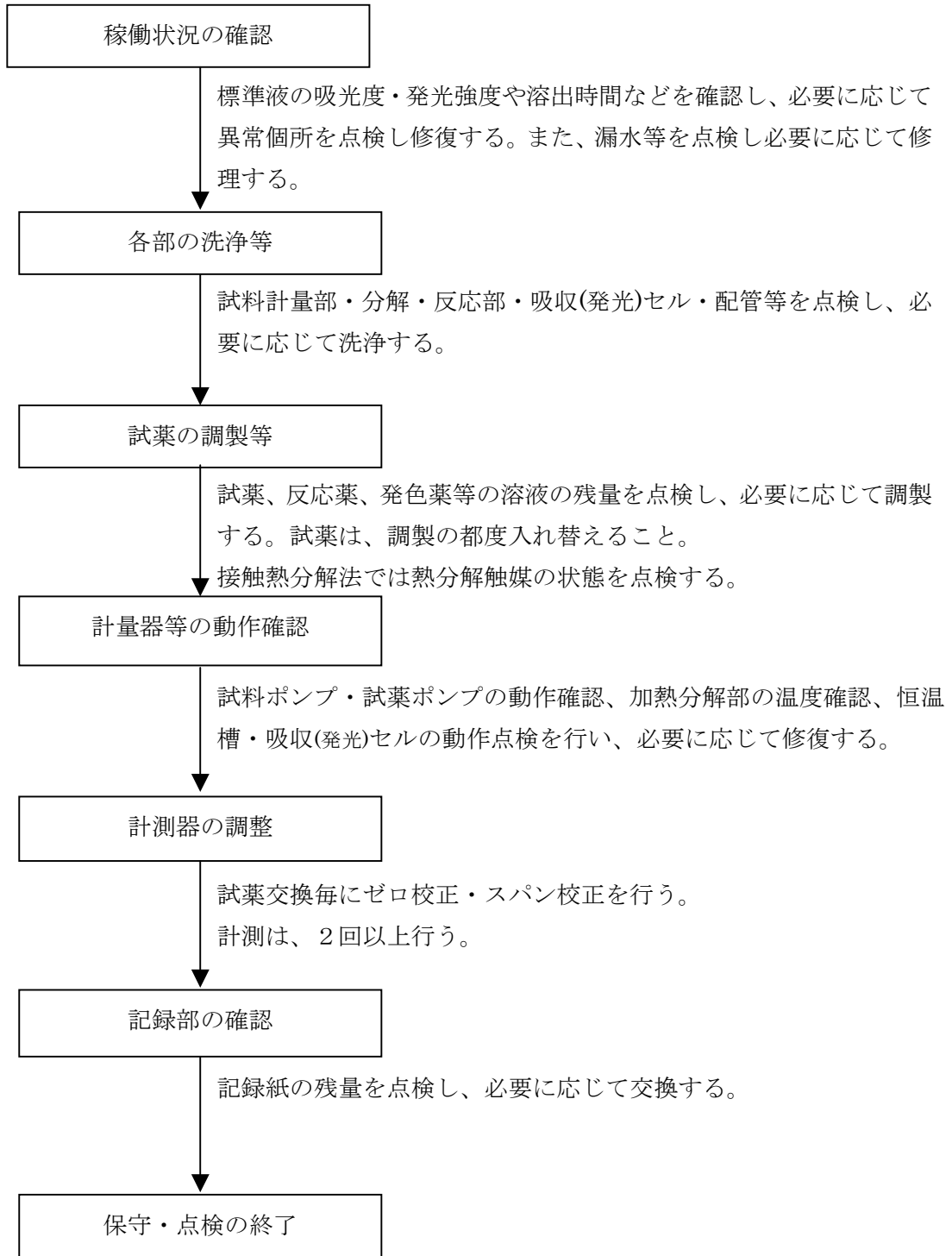



図６－２　保守・点検手順（例）

表 6－2 全窒素・全りん半自動計測器の保守・点検表（例）

○：点検 □：清掃、洗浄（必要に応じて部品などの交換）

保守・点検事項		内 容	保守・点検周期						実施方法
対 象	事 項		始動時	毎日	1～2週	1～3ヵ月	6ヵ月	1年	
試料採水部	採水、排水経路の点検	各部の詰まり及び漏れ等がなく定常的に流れていること。	○	○			□		目視による点検や指示値に異常を認めたときには洗浄、交換、接続部の増締めなど適切な処置を行う。
	計量器の洗浄	計量器の内面に汚れがないこと。			○				目視による点検を行い、必要に応じて洗浄を行う。
試薬部	試薬の残量点検	所定の残量があること。			○				目視による点検を行う。
	試薬の補充	正確な濃度の試薬を所定の槽に充填する。	○		○				原則的に継ぎ足ししない。
	試薬ポンプの点検	試薬が正常に動作し、漏れなどの無いこと。	○		○			□	目視による点検を行い、必要に応じて部品の交換を行う。
	計量器の動作点検	計量器が正常に動作していること。	○		○			□	目視による点検を行い、必要に応じて部品の交換を行う。
	計量器の洗浄	計量器の内面が汚れがないこと。				○			目視による点検を行い、必要に応じて洗浄を行う。
分解および反応部	分解器の動作点検	分解器が正常に動作していること。	○			○		□	目視による点検を行い、必要に応じて部品交換を行う。
	設定温度の確認	所定の設定温度になっていること。	○	○					表示器が設定温度になっていることを確認する。
	分解器の洗浄	分解器の内面が汚れていないこと。				○			目視による点検を行い、必要に応じて洗浄を行う。
	触媒の劣化 (接触熱分解法のみ)	触媒が劣化していないこと。					□		スパン校正液の計測値に感度低下や繰り返し性の低下が見られた場合は、触媒の交換を行う。
	ＵＶランプの点検	UVランプが点灯すること。	○			○			目視による点検を行い、必要に応じて部品の交換を行う。
	ヒータ電圧の点検及び断線の確認	ヒータに規定の電圧がかかっていること。				○			テスタでヒータ抵抗及び電圧を測定する。
	冷却管の動作点検	冷却管が正常に動作していること。	○		○			□	目視による点検を行い、必要に応じて洗浄又は部品の交換を行う。
配管部	配管経路の点検	電磁弁などは正常に動作し、ﾁｭｰﾌﾞには閉塞や亀裂がないこと。	○		○				目視による点検を行い、必要に応じて部品の交換を行う。
	ﾎﾟﾝﾌﾟ類の点検	正常に動作していること。							目視による点検を行い、必要に応じて部品の交換を行う。
吸光度計測部	光学計の動作点検	ゼロ校正液で測定する。				○			計測値を確認する。
	セルの洗浄	セルの内面に汚れがないこと。				○			目視による点検を行い、必要に応じて洗浄を行う。
	光源の点検	ランプが点灯していること。				○			目視による点検を行い、必要に応じて部品の交換及びﾗﾝﾌﾟの定期交換を行う。
	ゼロ校正	ゼロ点がずれていないこと。	○		○				ゼロ校正液で計測を行う。
	スパン校正	スパンがずれていないこと。	○		○				スパン校正液で計測を行う。
制御部	シーケンスの確認	所定の動作が正常に制御されていること。	○			○			タイムチャートに沿って正常に動作していることを確認する。
	動作及び警報ランプなどの点検	正常に動作しており、警報ランプが点灯していないこと。	○						目視による点検を行い、異常のある時は適宜対応する。
指示・記録部	動作状態の確認	正常に動作していること。	○	○					目視による点検を行い、必要に応じてインクやリボンなどの部品交換を行う。
	チャート送り	チャート送りが円滑であること。	○						取扱説明書による。
	記録値の点検	エラー印字等のないこと。 計測異常値のないこと。	○	○					目視による点検を行い、異常のある時は適宜対応する。
	記録紙の交換	残量の確認。	○		○	□			残量の確認を行い、必要に応じて記録紙の交換を行う。

注 (1)「始動時」とは据え付け後、始めて稼動させる時や停止後再稼動させる時のことである。
(2)保守・点検の事項、周期、実施方法等は測定方式や機種、あるいは試料の性状等により異なるため、当該機種の取扱説明書によるほか、適宜頻度を上げるなど試料の性状に適した方法によって行う必要がある。

6.2.3 故障対策

故障は、日常の保守・点検時に発見される場合が多い。特に計測値の異常や動作が異常等、日常の目視による異常発見が故障対策の第一歩となる。

計測器の故障の際には、計測原理や各部の機構を熟知した上で処置することが大切である。使用者が処理できる範囲でのトラブルと処置法を表 6－3 に示す。ここに示されていないトラブルについては、装置の取扱説明書の故障対策を参照し、状況に応じて製造業者又は修理業者に連絡し処置することが望ましい。

表６－３　全窒素・全りん半自動計測器の故障対策（例）

現　象	点検個所	状況	処置
全く動作しない	供給電源	通電されていない	電源を供給する。
	ヒューズ又は遮断器	断	ヒューズ断の場合は原因を調査、修復後、通電する。
	給配線又はケーブルの断線	断線	取扱説明書により点検し、修理を行う。
	コネクタ、端子接続部	誤配線・端子ネジのゆるみ	配線の接続を確実にする。ネジのゆるみは締め直す。
計測値が異常 （振り切れる） （高い） （低い）	試料計量・導入部 (ｵｰﾄｻﾝﾌﾟﾗｰ)	汚れている	点検、清掃を行い、修復しない場合は部品を交換する。
		注入状態の異常	注入状態の改善。
	試薬液送液部	送液不良	送液ﾎﾟﾝﾌﾟを点検し、送液を確保する。必要に応じて部品を交換する。
	キャリア液送液部 キャリアガス送液部	送液・ガス流量の過不足	適正流量に調整する。必要に応じて部品を交換する。
	加熱分解部	温度が上がらない	ヒータを点検し、必要に応じて交換する。
		UV ランプが点灯しない	UV ランプを点検し、必要に応じて交換する。
	(接触熱分解法)	触媒の劣化	触媒の交換または触媒の再生。
	発色反応部	所定の温度にならない	ヒータ、制御系を点検し、必要に応じて修理を行う。
	吸光度計測部 化学発光計測部	セル窓・セル内部の汚れ	セル部を点検し、必要に応じて分解洗浄する。
		光源不良	光源電圧等を点検し、必要に応じて交換する。
	(接触熱分解法)	オゾン発生の故障	オゾン発生器の修理または交換する。
		校正不良	ゼロ・スパン校正をやり直す。場合によっては、校正液も調製し直す。
	洗浄機構部	洗浄水が入らない	電磁弁を点検し、必要に応じて交換する。
		排水しない	電磁弁・エアー用電磁弁・エアーポンプを点検する。
		洗浄水が漏れる	電磁弁を点検し、必要に応じて交換する。
	試薬貯蔵部	試薬が不足している	試薬を補充する。

7．　試料の取扱い

7.1 試料容器及び採水器

7.1.1 試料容器

試料容器は、密栓できるポリエチレン製あるいはガラス製のものを用いる。栓にはゴム製のものやコルク製のものは使用しない。

① 共栓ポリエチレン瓶　JIS Z 1703（ポリエチレン瓶）に規定するもの。共栓ポリエチレン瓶は使用前に水道水などで洗浄し、更に蒸留水 又は イオン交換水で洗浄する。

② 無色共栓ガラス瓶　JIS R 3503（化学分析用ガラス器具）に規定する硬質（１級及び２級）のもの。無色共栓ガラス瓶は使用前に塩酸(1+5)で洗い、更に水道水などで洗った後、蒸留水 又はイオン交換水で洗浄する。ポリエチレン瓶やガラス瓶を再使用する場合は、塩酸(1+5)又は界面活性剤などの洗浄薬液でよく洗い、次に水道水で洗った後、更に蒸留水 又はイオン交換水で洗浄する。付着物があるときは、あらかじめ洗浄ブラシにクレンザー等（せっけん類は器壁に付着しやすいので好ましくない。）を付けて除去した後、同じ操作で洗浄する。洗浄剤には試験する成分を含まないものを用いる。

7.1.2 採水器

① ポリエチレン製バケツ類：　ポリエチレン製のバケツや柄付採水器（ひしゃく）など。ポリプロピレン製など他の合成樹脂製のものやガラス製のもの、あるいはステンレス鋼製のものを用いてもよい。
ポリエチレン製バケツ類は、表層水の試料採取に用いる。

② 自動採水器：　採取場所の水を自動的に揚水して試料を試料容器に採取する装置。自動採水器には各種の装置があり、採水方式、採水時間や試料容器の種類、試料容器の保存方法等が異なるので、使用目的に応じて選定する。

③ 混合試料自動採水器（コンポジットサンプラー）：　採取場所の水を一定時間、流れる水の量に比例した試料量を連続 又は 間欠的に自動採取し、試料容器に入れて混合試料とし、これを低温で保存する装置。排水の汚濁負荷量測定や流量比例による平均水質の測定に用いられる。混合試料自動採水器には各種の装置があり、採水積算時間や試料採取量、試料容器の種類、試料の低温保存方法等が異なるので、使用目的、使用場所等の条件に応じて選定する。

7.2 試料水の一般的な採取法

7.2.1 試料容器による採取

試料の採取に当たっては、排出水の水質を代表する試料を採取することが必要である。試料採取場所の水で試料容器を 1～2 回洗浄し、試料容器を静かに沈めて満水になるまで試料を試料容器に流し入れ密栓する。このとき洗浄した水で採取場所の水を汚染しないように注意する。また、冬季で試料が凍結する恐れのある場合は、満水にせずに試料容器容量の 10%程度の空間を残す。

7.2.2 ポリエチレン製バケツ類による採取

試料採取場所の水で、ポリエチレン製バケツ類を洗い、試料をこのポリエチレン製バケツ類でくみ取り、その試料で手早く試料容器を洗浄した後、満水になるまで試料を試料容器に流し入れ密栓する。懸濁物質が多い試料の場合は、懸濁物質が不均一にならないように試料を良くかき混ぜながら手早く試料容器に流し入れる。

7.3 試料の保存処理

全窒素及び全りんの試験に用いる試料は、採取した日に直ちに測定する。直ちに測定できない場合は､次の方法によって保存処理を行い､できるだけ早く測定する。

① 全窒素の試験に用いる試料は、塩酸又は硫酸を加え、pH を 2～3 に調整し、冷暗所に保存する。短い日数であれば、保存処理を行わずそのままの状態で冷暗所に保存してもよい。

② 全りんの試験に用いる試料は、そのままの状態で試料 1L につきクロロホルム約 5mL を加えて冷暗所に保存する。短い日数であれば、保存処理を行わずにそのままの状態で冷暗所に保存してもよい。

全りんを試験する試料は､硫酸 又は 硝酸を加えて pH を約 2 にして保存してもよい。

全窒素及び全りんを試験する試料に酸を加えて pH を約 2 にして保存した試料を測定する場合には、試料を水酸化ナトリウム溶液を用いて中和した後、測定する。

7.4 試料の採取

7.4.1 試料採取地点

試料の採取地点は、できる限りその試料を代表する地点を選択する。試料採取場所を選定した後は、原則として同じ場所から試料を採取する。

7.4.2 採取時期、採取頻度及び採取量

試料の採取時期は、通常の操業時間や廃水処理設備の稼働時間等を考慮して選定する。採取頻度は、排水量に応じて定められた測定の期間を満足するように定める。排水量と測定の周期は、排水量 200m^{3}以上～400m^{3}未満／日 の場合 1 回以上／7 日、排水量 100m^{3}以上～200m^{3}未満／日 の場合 1 回以上／14 日、排水量 50m^{3}以上～100m^{3}未満／日 の場合 1 回以上／30 日である(表 1－1 を参照)。

試験は試料中に含まれる全量について行うため、採取場所を代表する試料として十分に均一でなければばならない。試料採取量が少ないと、採取試料中に含まれる成分が偏ることがあるので、試料は 1L 程度を採取する。

7.5 試料採取時の記録事項

試料採取時には、次の事項を記録する。

① 試料の名称及び試料番号

② 採取場所の名称及び採取位置（表層水又は採取深度など）

③ 採取年月日、時刻

④ 採取時の天候

⑤ 採取者の氏名

⑥ 参考事項

(a) 採取場所の状況で試料の水質に影響を与えると思われる事柄

(b) 当日と前日の天候

(c) 気温と水温

(d) 試料の色、濁り、匂い

(e) 試料の pH

８．試薬類の取扱い

窒素・りん簡易計測器及び半自動計測器に用いる試薬には、毒物及び劇物取締法などの法規制をうけている試薬を含む物を用いることがあるので、試薬の取扱いには充分に注意し、適正に処理する。また、試薬及び標準液の保存や有効期限は、各計測器や試薬などの取扱説明書の指示に従い適切に取扱う必要がある。試薬類は化学物質安全性データシート(MSDS)が準備されているので必要に応じて製造業者に要求するとよい。

8.1 標準液の管理

8.1.1 窒素標準液

窒素標準液はJIS K8826に規定される硝酸カリウムを使用して、窒素標準原液を調製する。この原液は冷暗所に保存する。又は、市販されている硝酸性窒素標準原液（100mgN/L）を用いても良い。この窒素標準原液を適宜希釈して用いる。この標準液は使用時に調製する。

8.1.2 りん標準液

りん標準液はJIS K 9007に規定するりん酸二水素カリウムを使用して、りん標準原液を調製する。この原液は冷暗所に保存する。又は、市販されているりん標準原液（1000mgP/L）を用いても良い。このりん標準原液を適宜希釈して用いる。この標準液は使用時に調製する。

8.2 分解試薬の管理

8.2.1 窒素分解試薬

JIS K 8826に規定する水酸化ナトリウム（窒素測定用）及びJIS K 8253に規定するペルオキソ二硫酸カリウム（窒素・りん測定用）又は、各製造業者指定の試薬でアルカリ性ペルオキソ二硫酸カリウム溶液を調製する。この分解試薬は使用時に調製し、この溶液の窒素含有量は、0.4mgN/L以下でなければならない。

8.2.2 りん分解試薬

JIS K 8253に規定するペルオキソ二硫酸カリウム（窒素･りん測定用）又は、製造業者指定の試薬でペルオキソ二硫酸カリウム溶液を調製する。りん分解試薬の有効期限には注意し、有効期限の切れた分解試薬は使用しない。

りん分解試薬の保存は、乾燥した冷暗所で保存する。

8.3 測定試薬の管理

8.3.1 窒素測定試薬

窒素の発色試薬にはカドミウムや亜鉛による還元操作を行うものがあるが、取扱いには十分に注意し、測定廃液は回収し適正な処置をする。

測定試薬の有効期限には注意し、有効期限の切れた発色試薬は使用しない。測定試薬の保存は、乾燥した冷暗所で保存する。

8.3.2 りん測定試薬

りんのモリブデン青法で還元に用いるアスコルビン酸溶液は冷暗所で保存し、着色した溶液は使用しない。モリブデン酸アンモニウム溶液と混合する場合は使用時に調製する。塩化すず（Ⅱ）還元法ではこの塩化すず溶液を保存する時には着色ガラス瓶に入れ保存し、濁りの生じたものは測定に使用しない。

測定試薬の有効期限には注意し、有効期限の切れた発色試薬は使用しない。測定試薬の保存は、乾燥した冷暗所で保存する。

8. 4 その他の注意事項

① 試薬を保存する時は、試薬瓶に試薬名と試薬調製日時を明記し間違えないようにする。

② 試料、標準液原液、試薬を冷蔵保存した場合には、標準液、試薬が室温になってから測定に使用する。

③ 試薬は指定がない場合には、JIS 特級を用いる。

④ 試薬の調製には、指定の器具と指定の水質を満たした純水を用いて調製する。（試験に用いる水は JIS K 0557 の A3 以上を使用する）

９．測定廃液の取扱い

窒素、りんの測定には、測定試薬のなかに有害成分を含む試薬や酸、アルカリを使用している場合がある。これらの試薬類を取り扱う際には保護具としてメガネ、マスク等を使用すること、また測定を始める前に取扱説明書あるいは化学物質安全性データシート(MSDS)を精読することを勧める。試薬類を誤って皮膚や衣類に付着した場合は、直ちに水で洗い流すようにする。

測定後の廃液の処理にあたっては、法律や条例などを遵守し環境への影響について十分に配慮する必要がある。

吸光光度法による簡易計測器を用いる測定では、カドミウムや亜鉛を含む溶液や塩酸などの強酸、水酸化ナトリウム等の強アルカリを含む廃液が発生するものがある。これらの廃液についてはそれぞれポリ容器に回収し、適切に処理する。

一方、半自動計測器の中で流れ分析法による窒素の測定でも、カドミウムを含む溶液や塩酸などの強酸、水酸化ナトリウム等の強アルカリを含む廃液が発生するものがある。これらの廃液についてはそれぞれポリ容器に回収し、適切に処理することが必要である。

資　料

簡易計測器及び半自動計測器（流れ分析法、化学発光法）を対象に平成１３年度に事業場排水について全窒素、全りんの手分析との比較試験を実施した。さらに、本年度に実施した窒素標準試料液及びりん標準試料液について手分析との比較試験の結果を取りまとめた。

併せて、全窒素及び全りんの指定計測法を参考までに掲載した。

1．簡易計測器及び半自動計測器と手分析との比較試験

1.1 全窒素の比較試験に用いた方法

1.1.1 比較試験に用いた吸光光度法による簡易計測器

① 100℃分解－ジエチルフェノール法

② 120℃分解－カドミウム還元ゲンチシン酸法

③ 120℃分解－紫外吸光光度法

1.1.2 比較試験に用いた半自動計測器

① FIA 方式による 150℃分解－Cu-Cd カラム還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法及び紫外吸光光度法

② CFA 方式による 120℃分解－Cu-Cd カラム還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法及び紫外吸光光度法

③ 接触熱分解－化学発光法(2 機種)

1.1.3 比較試験に用いた手分析法

① JIS K0102 45.2 アルカリ性ペルオキソ二硫酸カリウム分解－紫外吸光光度法

② JIS K0102 45.4 銅・カドミウムカラム還元法

1.2 全りんの比較試験に用いた方法

1.2.1 比較試験に用いた吸光光度法による簡易計測器

① 100℃分解－モリブデン青法

② 120℃分解－モリブデン青法(2 機種)

1.2.2 比較試験に用いた半自動計測器

① FIA 方式による 150℃分解－モリブデン青法

② CFA 方式による 120℃分解－モリブデン青法

1.2.3 比較試験に用いた手分析法

JIS K0102 46.3.1　ペルオキソ二硫酸カリウム分解－モリブデン青吸光光度法

２．比較試験に用いた試料

2.1 事業場排水

事業場排水としては、鉄鋼業、電気機械器具製造業、し尿処理場、電気業、下水道業、食料品製造業（2 種）、石油精製業、化学工業（2 種）の合計 10 事業場を選定した（表－1)。それぞれの試料の全窒素及び全りんを簡易計測器ならびに半自動計測器で測定を行うとともに手分析を外部の分析機関に依頼した。

表－１　試料の性状

試料名	業種	性状	窒素源	浮遊物質（mg/L)
Ｃ－１	鉄鋼業	褐色の沈殿物あり	溶鉱炉での反応生成・石炭材料	9
Ｃ－２	電気機械器具製造業	透明	生産プロセスで硝酸を使用	2
Ｃ－３	し尿処理場	微細なＳＳあり	し尿等	5
Ｃ－４	電気業	微細なＳＳあり	ｐＨ調整剤としてアンモニア水を使用	不検出
Ｃ－５	下水道業	微細なＳＳあり	生活排水等	4
Ｃ－６	食料品製造業	微細なＳＳあり	主に原材料の牛乳、洗浄時に硝酸を使用	１１
Ｃ－７	食料品製造業	沈殿物あり	主に原材料の食材	＿
Ｃ－８	石油精製業	透明	石油の精製過程	6
Ｃ－９	化学工業	微細なＳＳあり	製造の一部に硝酸化合物を使用	8
Ｃ－１０	化学工業	微細なＳＳあり	主に原材料の海草	不検出

注：①浮遊物質のデータは事業場より提出のあったおおよその値である。

②Ｃ－７の事業場では浮遊物質の測定データがなかった。

2.2 化学物質標準試料溶液

① 室素標準試料

L－グルタミン酸ナトリウム及び硫酸アンモニウムからなる窒素濃度1000mgN/L 溶液を調製し、蒸留水で希釈して 20mgN/L とした。試薬の調製は外部の分析機関に依頼した。

② りん標準試料

アデノシン５-三りん酸二ナトリウム三水和物及びフェニルりん酸二ナトリウムｎ水和物からなるりん濃度 1000mgP/L 溶液を調製し、蒸留水で希釈し5mgP/L とした。試薬の調製は外部の分析機関に依頼した。

３．比較試験結果

3.1 簡易計測器との比較試験結果

① 窒素及びりん標準試料溶液での吸光光度法による簡易計測器と手分析との比較した結果をそれぞれ表－2、表－3 に示す。簡易計測器の窒素及びりん標準試料溶液の測定値は、手分析の値とほぼ一致していた。

② 事業場排水での吸光光度法による簡易計測器と手分析との測定値の全窒素及び全りんの相関図をそれぞれ図－1、図－3 に示す。簡易計測器による全窒素及び全りんの値は、手分析値と高い相関性があった。

3.2 半自動計測器との比較試験結果

① 窒素及びりん標準試料溶液での半自動計測器と手分析との比較した結果をそれぞれ表－2、表－3 に示す。半自動計測器の窒素及びりん標準試料溶液の測定値は、手分析の値とほぼ一致していた。

② 事業場排水での半自動計測器と手分析との測定値の全窒素及び全りんの相関図をそれぞれ図－2、図－4 に示す。半自動計測器による全窒素及び全りんの値は、手分析値と高い相関性があった。

表－2 窒素標準試料の測定結果一覧

mgN/L

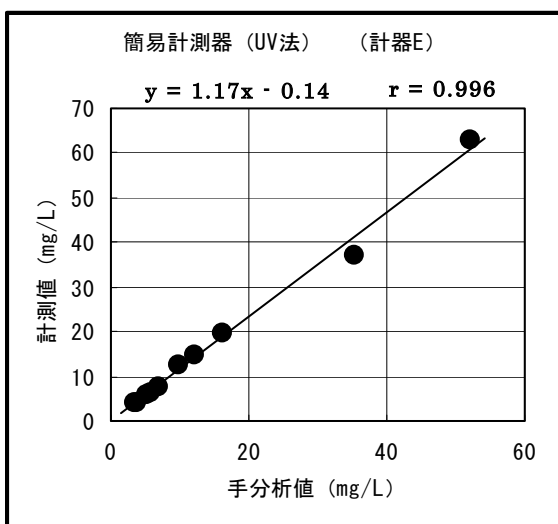
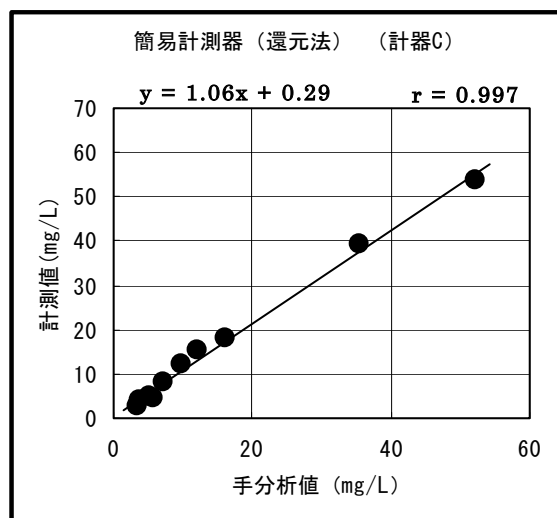
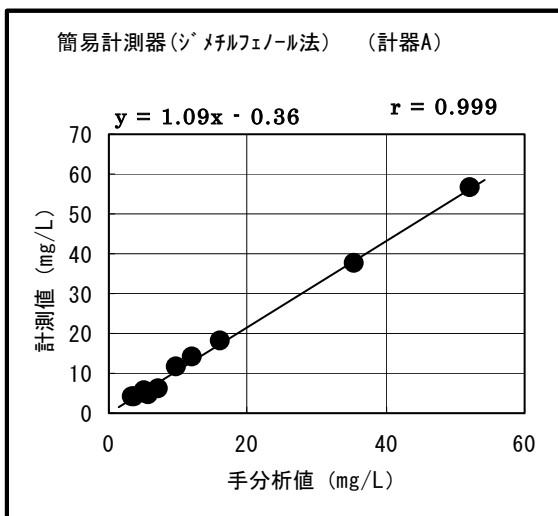
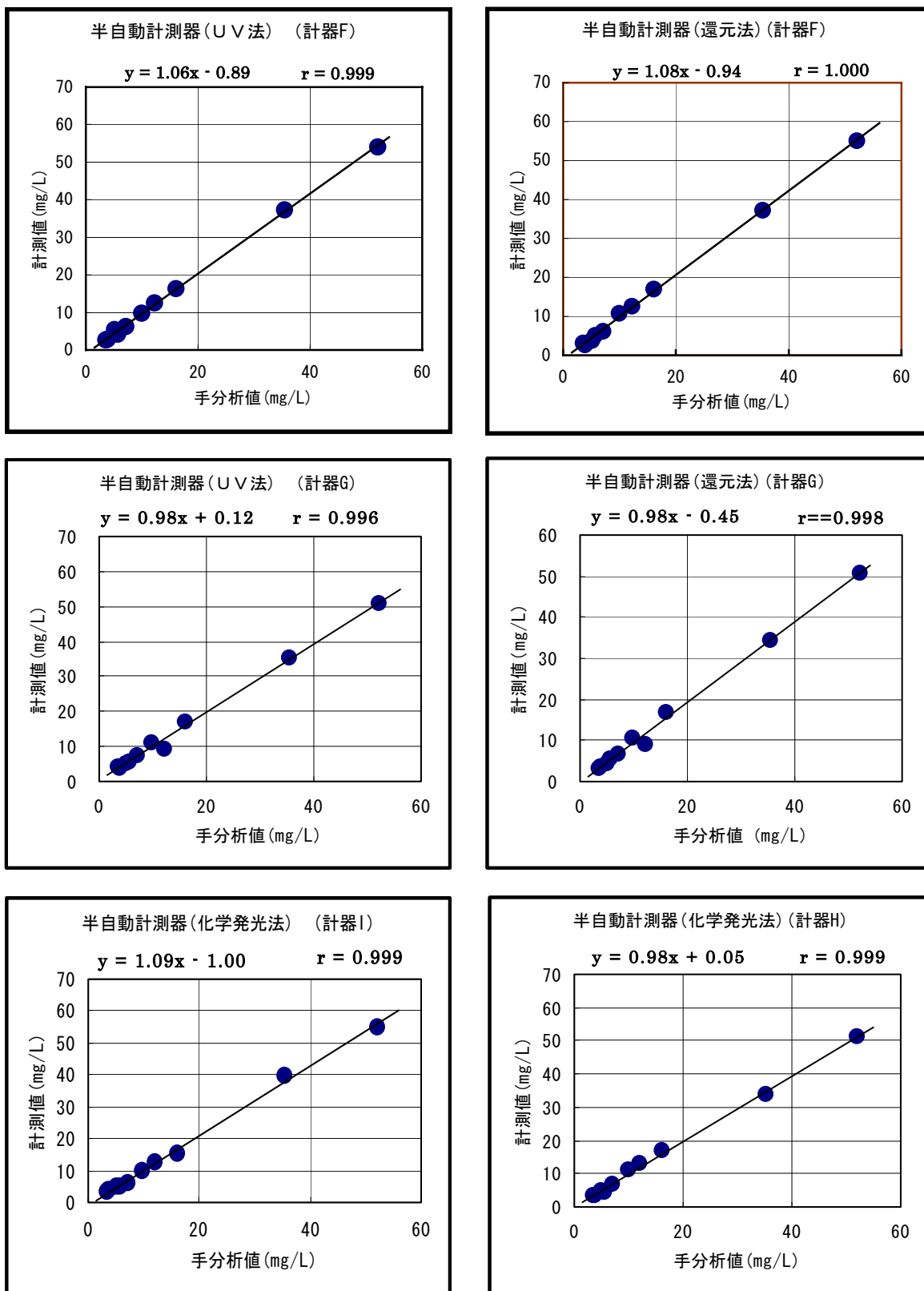
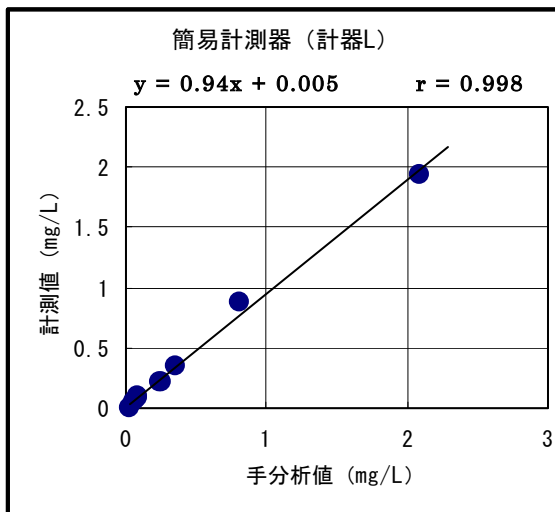
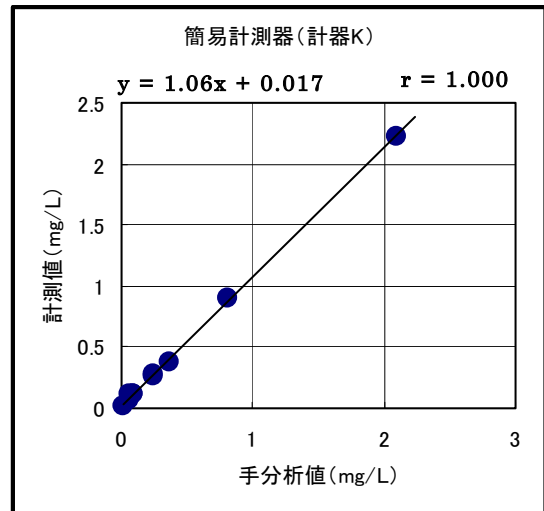
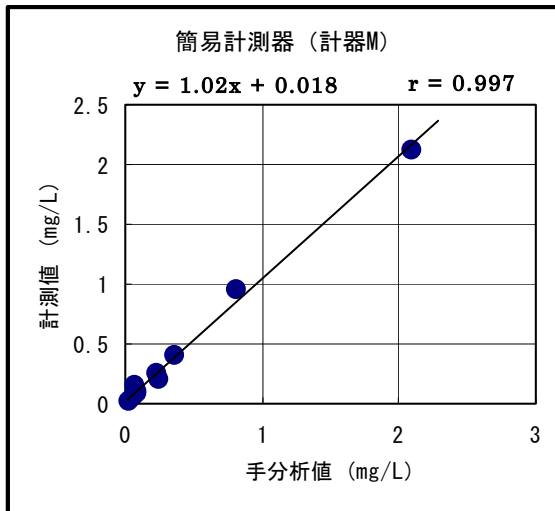
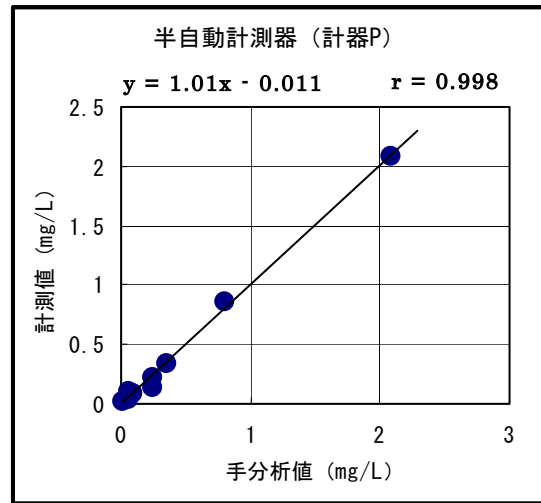
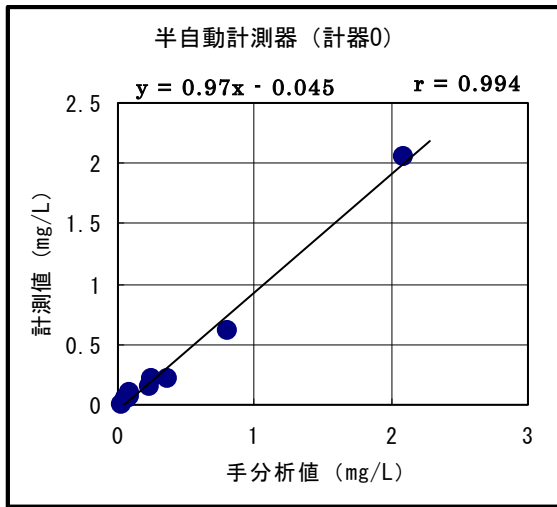
試料名	手分析		簡易計測器			半自動計測器					
			B	C	E	F		G		H	I
	ＵＶ法	Ｃｕ-Ｃｄ法	Zn還元ナフチルエチレンジアミン法	Ｃｄ還元ゲンチシン酸法	ＵＶ法	ＵＶ法	Ｃｕ-Ｃｄ法	ＵＶ法	Ｃｕ-Ｃｄ法	化学発光法	化学発光法
窒素標準混合液	19.9	19.6	19	19.2	20.3	19.3	19.4	20	19.5	20.3	21.3

備考：①手分析の値は３回測定の平均値を示す。
②各計測器の値は３回測定の平均値を示す。
③標準混合試料はおおよそ２０ｍｇＮ/Lに調製。

表-3 りん標準試料の測定結果一覧

mgP/L

試料名	手分析	簡易計測器			半自動計測器	
	モリブデン青法	J	K	L	O	P
		モリブデン青法				
りん標準混合液	5.00	5.19	5.06	4.97	4.77	4.94

備考：①手分析の値は３回測定の平均値を示す。
②各計測器の値は３回測定の平均値を示す。
③標準混合試料はおおよそ5mgP/Lに調製。

図－１　全窒素の簡易計測器と手分析法（UV 法）との相関

図－２　全窒素の半自動計測器と手分析法（UV 法）との相関

図－３　全りんの簡易計測器と手分析法との相関

図－４　全りんの半自動計測器と手分析法との相関

4．試料の安定性に関する試験

試料は採取後できるだけ速やかに試験をする必要があるが、すぐに試験ができない場合も生ずる。工場排水試験方法（JIS K 0102-1998）において、「短い日数であれば、保存処理を行わずそのままの状態で 0～10℃の暗所に保存する。」と記載されており、直ちに試験ができないときはこれに従い処理しなければならない。

冷蔵保存期間中の試料の窒素及びりん濃度の安定性をみるために、採取後直ちに測定した結果と測定後更に 10 日間同一条件で保存し測定した結果を比較した。それぞれの試験結果を表－4 及び表－5 に示す。なお、試験に使用した事業場排水の試料の性状を表－1 に示す。その結果、全窒素、全りんともに採取時の値と 10 日後の値とはすべての試料においてほとんど変化がなかった。

試料を冷蔵保存した場合の濃度変化を確認した結果、窒素及びりんの濃度変化はなく安定していたことから、JIS K 0102 に記載されている方法で保存された試料の場合、測定結果への影響がないことが示唆された。

表－４　試料（事業場排水）の安定性の確認（全窒素）

mgN/L

試料名	ＵＶ法（半自動計測器）		Ｃｕ－Ｃｄ法（半自動計測器）	
Ｃ－１	35.2 [1)]	35.2[2)]	34.4[1)]	33.5[2)]
Ｃ－２	10.8	10.9	10.4	10.3
Ｃ－３	16.8	16.7	16.6	16.2
Ｃ－４	50.8	50.7	50.5	50.1
Ｃ－５	9.13	13.1	8.77	12.7
Ｃ－６	5.23	5.37	4.42	4.46
Ｃ－７	3.71	3.55	3.33	3.25
Ｃ－８	5.63	5.74	5.28	5.25
Ｃ－９	4.14	5.37	3.24	3.29
Ｃ－１０	7.22	7.47	6.47	6.55

備考：１）試験開始時の値　２）試験開始後 10 日目の値

表－５　試料（事業場排水）の安定性の確認（全りん）

mgP/L

試料名	モリブデン青法（半自動計測器）	
Ｃ－１	0.11[1)]	0.11[2)]
Ｃ－２	0.020	0.023
Ｃ－３	0.089	0.089
Ｃ－４	0.041	0.048
Ｃ－５	0.14	0.22
Ｃ－６	2.09	2.08
Ｃ－７	0.86	0.82
Ｃ－８	0.086	0.091
Ｃ－９	0.23	0.24
Ｃ－１０	0.34	0.35

備考：１）試験開始時の値　２）試験開始後 10 日目の値

5．指定計測法

5.1 全窒素指定計測法

5.1.1 指定計測法の種類

全窒素の指定計測法は、平成 13 年環境省告示第 77 号に基づき「日本工業規格 JIS K 0102-1998［工場排水試験方法］」で総和法と紫外吸光光度法が規定されている。

(1) 紫外吸光光度法

試料にペルオキソ二硫酸カリウムのアルカリ性溶液を加え、高圧蒸気滅菌器中で約 120℃に加熱して窒素化合物を硝酸イオンに変えるとともに有機物を分解する。この溶液の pH を 2～3 とした後、硝酸イオンによる波長 220nm の吸光度を測定して、全窒素の濃度を算出する。この方法は、有機物が分解されやすく、少量であり、また、試験に影響する量の臭化物イオン、クロムなどを含まない場合に適用する。

(2) 総和法

試料に水酸化ナトリウムを加えて蒸留を行い、アンモニウムイオンおよび一部の有機窒素化合物の分解で生じたアンモニアを除いた後、デバルダ合金を加えて亜硝酸イオン及び硝酸イオンを還元してアンモニアとし、蒸留によって分離し、インドフェノール青吸光光度法で窒素の量を定量する。別に、試料に硫酸銅、硫酸カリウム、硫酸を加えて加熱分解して有機態窒素をアンモニウムイオンに変えた後、アルカリ性として蒸留し、試料中に含まれるアンモニウムイオンとともに蒸留分離し、インドフェノール青吸光光度法によってその窒素を定量する。先に求めた亜硝酸イオン、硝酸イオン相当の窒素量とを合わせて、全窒素の濃度を算出する。

5.1.2 紫外吸光光度法

(1) 装置及び器具類等

① 実験台

表面が耐水、耐薬品、耐熱性でガスバーナが置け、できるだけ広いものが望ましい。

② 流し

器具洗いのため大きいものが良く、また、底は平らなものが使いやすい。水道の蛇口は、2 個以上あることが望ましい。

③ 高圧蒸気滅菌器

JIS T 7322 又は JIS T 7324 に規定するもので、約 120℃に加熱できるものを用いる。

④ 分解瓶

耐圧の四ふっ化エチレン樹脂瓶又は耐熱、耐圧のガラス瓶で高圧蒸気滅菌器中（120℃）で使用できるものを用いる。容量は 100mL のものを使用する。使用時に十分な密閉性が保たれるようにパッキングに汚染、損傷のないものを使用する。尚、ガラス製のものは繰り返し使用中にアルカリによって侵されるため、著しく侵されたものは使用しない。

⑤ 光度計

分光光度計を使用する。吸収セルは、石英ガラス製を使用すること。吸収セルの光を通過する面の汚れに特に注意する。指を触れることにより著しい誤差を生じることがある。

⑥ ガラス器具類

a）ビーカ　50mL、100mL
200～500mL（雑用）

b）メスフラスコ　50mL、100mL、500mL など

c）ホールピペット　5mL、10mL、20mL、25mL、50mL など

d）メスピペット　10mL など

e）メスシリンダ　10mL、100mL、200mL、500mL など

⑦ 天秤

化学天秤又は直示天秤：秤量 100g、読み取り限度 0.2mg

上皿天秤：秤量 200g、読み取り限度 0.2g 程度のもの

⑧ 電気定温乾燥器

200℃まで加熱できるもの。

⑨ デシケータ

硫酸、シリカゲル等を乾燥剤とする。

⑩ 試薬瓶（細口共栓）

着色瓶：褐色のもの 100mL（アスコルビン酸などに使用する。）

透明瓶：100mL～1000mL

⑪ その他

スパチュラ、ガラス撹拌棒、ガラス漏斗、ろ紙５種C、時計皿、マグネチックスターラ

(2) 試薬

① 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水。

イオン交換装置・精密ろ過装置などで精製した水を用い、最終工程で蒸留法によって精製したもの。又は、これと同等の質が得られる方法で精製した水を用いる。

試薬の調製、空試験などに用いるすべての水は窒素化合物を含んではならない。イオン交換樹脂を用いて得た水は、そのままでは樹脂から溶出した含窒素有機物を含むおそれがあるので使用できない。特に、窒素量の低い試料の測定では、その影響が大きく注意を要する。

② 塩酸（1＋16）: JIS K 8180 に規定する塩酸を用いて調製する。

ビーカ 200mL に水 160mL をとり、メスシリンダ 10mL を用いて塩酸 10mL を計りとり加える。

③ 塩酸（1＋500）: JIS K 8180 に規定する塩酸を用いて調製する。

ビーカ 500mL に水 500mL をとり、メスシリンダ 10mL を用いて塩酸 10mL を計りとり加える。

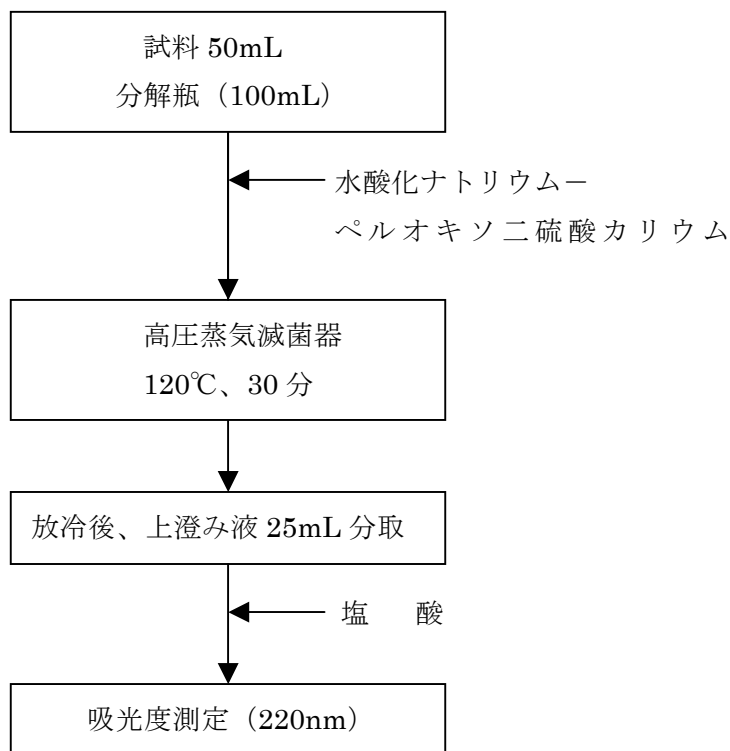
④ 水酸化ナトリウム－ペルオキソ二硫酸カリウム溶液：JIS K 8826 に規定する水酸化ナトリウム（窒素測定用）20g を水 500mL に加えた後、JIS K 8253 に規定するペルオキソ二硫酸カリウム（窒素・りん測定用）15g を溶かす。使用時に調製する。

通常、一般に市販されているペルオキソ二硫酸カリウムや水酸化ナトリウムは、その製造方法から少量の窒素化合物を含んでいる。この溶液の窒素含有量は、0.4mgN/L 以下でなければならない。そのため、調製には経済産業省の試薬表示認証制度に基づいた試薬を用いる。

⑤ 窒素標準液（0.1mgN/mL）: JIS K 8548 に規定する硝酸カリウムをあらかじめ 105～110℃で約 3 時間加熱(JIS K 0102)し、デシケータ中で放冷する。その 0.722g をとり、少量の水に溶かし、全量フラスコ 1000mL に移し入れ、水を標線まで加え、冷暗所に保存する。

⑥ 窒素標準液（20μgN/mL）: 窒素標準液（0.1mgN/mL）50mL を全量フラスコ 250mL にとり、水を標線まで加える。使用時に調製する。

(3) 試験操作

紫外吸光光度法の試験操作フローを示す。

a) 試料 50mL を分解瓶にとる。

試料 50mL 中の全窒素が 0.1mg 以上の場合には、試料の適量を全量フラスコ 100mL にとり、水を標線まで加えたものを用いる。ただし、試料 50mL 中の全窒素が、0.1mg 以上で pH が 5〜9 の範囲にない場合には、中和した後に水を標線まで加えたものを使用する。

試料が微生物などの作用で変質し、測定値が変化することがあるため、試験は、試料採取後、直ちに行った方がよい。やむを得ず保存する場合は冷暗所に置く。

b) 水酸化ナトリウムーペルオキソ二硫酸カリウム溶液 10mL を加え、直ちに密栓して混合する。

ペルオキソ二硫酸カリウムの添加量は 0.3g となるが、酸化できる有機物の量はそれほど多くない。有機物の多い試料の場合は、希釈してから分解操作をする。また、過度に添加するとブランク値が高くなるため、正確に添加する。

c) 高圧蒸気滅菌器に入れて加熱し、約 120℃に達してから 30 分間加熱分解する。使用する分解瓶の密閉性が悪いと、試料分解後、外部の蒸気を吸い込んで影響を与えることがある。

d) 分解瓶を高圧蒸気滅菌器から取り出し、放冷する。

e) 上澄み液 25mL をビーカ 50mL に分取する。

水酸化物の沈殿を含まないように注意する。必要に応じ、孔径 1μm 以下のガラス繊維ろ紙を用いてろ過し、初めのろ液 5～10mL を捨てた後のろ液を用いる。

f) 塩酸（1＋16）5mL を加えて溶液の pH を 2～3 に調節する。

硝酸イオンの吸収は、広範囲の pH で同一であるが、pH が高いと炭酸イオンなどによる吸収があるため注意を要する。

g) 溶液の一部を吸収セルに移し、波長 220nm の吸光度を測定する。

臭化物イオンは、220nm に吸収を持ち妨害する。海水は、約 70mg/L の臭化物イオンを含んでおり、従って、この方法は海水には適用しにくい。

ペルオキソ二硫酸カリウムは、220nm に吸収を持つが、加熱分解され影響しない。

h) 空試験として水 50mL を分解瓶にとり、b)～g)の操作を行って、吸光度を測定し、試料について得た吸光度を補正する。

i) 検量線から e)で分取した溶液中の全窒素の量を求め、次の式によって試料中の全窒素の濃度（mgN/L）を算出する。

N＝a×（60／25）×（1000／50）

ここに、N：全窒素濃度（mgN/L）

a：e)で分取した溶液 25mL 中の全窒素（mg）

［検量線］ 窒素標準液（20μgN/mL）1～10mL を段階的に全量フラスコ 100mL にとり、水を標線まで加える。その 25mL をそれぞれビーカ 50mL にとり、塩酸（1＋500）5mL を加えた後、一部を吸収セルに移し、波長 220nm の吸光度を測定する。別に、空試験として水 25mL をビーカ 50mL にとり、塩酸（1＋500）5mL を加えた後、波長 220nm の吸光度を求め、窒素標準液について得た吸光度を補正する。採取した 25mL 中の窒素の量と吸光度の関係線を作成する。

a)の操作で、試料の適量を分取した場合は、次の式によって試料中の全窒素の濃度（mgN/L）を算出する。

N＝a×（60／25）×（1000／50）×（100／V）

ここに、N：全窒素濃度（mgN/L）

a：e)で分取した溶液 25mL 中の全窒素（mg）

V：試料（mL）

5.1.3 総和法

ここでは、試薬の種類のみ紹介する。

① 水:3.4.2(2)①と同様。

② 硫酸（25mmol／L）

③ 硫酸（1＋35）

④ 水酸化ナトリウム溶液（40g/L）

⑤ 水酸化ナトリウム溶液（300g/L）

⑥ デバルダ合金

⑦ 硫酸カリウム

⑧ 硫酸銅（Ⅱ）五水和物

⑨ ナトリウムフェノキシド溶液

⑩ 次亜塩素酸ナトリウム溶液（有効塩素 10g/L）

⑪ フェノールフタレイン溶液（5g/L）

⑫ アンモニウムイオン標準液（1mgNH_4^+/mL）

⑬ アンモニウムイオン標準液（10μgNH_4^+/mL）

5.2 全りん指定計測法

5.2.1 指定計測法の種類

全りんの指定計測法は、平成 13 年環境省告示第 78 号に基づき「日本工業規格 JIS K 0102［工場排水試験方法]」のペルオキソ二硫酸カリウム分解、硝酸-過塩素酸分解又は、硝酸-硫酸分解によって試料中の有機物等を分解し、全りん化合物をりん酸イオンに変えた後、モリブデン青（アスコルビン酸還元）吸光光度法により定量する方法が規定されている。

(1) ペルオキソ二硫酸カリウム分解法

試料にペルオキソ二硫酸カリウムを加え、高圧蒸気滅菌器中で約 120℃に加熱してりん化合物をりん酸イオンに変えるとともに有機物を分解し、この溶液についてりん酸イオンをモリブデン青吸光光度法で測定して、全りんの濃度を算出する。

(2) 硝酸-過塩素酸分解法

試料に硝酸を加えて加熱濃縮後、硝酸、過塩素酸を加え、再び加熱してりん化合物をりん酸イオンに変えるとともに有機物を分解し、この溶液についてりん酸イオンをモリブデン青吸光光度法で測定して、全りんの濃度を算出する。この方法は、多量の有機物を含む試料及び分解しにくい有機りん化合物を含む試料に適用する。

(3) 硝酸-硫酸分解法

試料に硝酸を加えて加熱濃縮後、硝酸及び硫酸を加え、更に加熱してりん化合物をりん酸イオンに変えるとともに有機物を分解し、この溶液についてりん酸イオンをモリブデン青吸光光度法で測定して、全りんの濃度を算出する。この方法は、多量の有機物を含む試料及び分解しにくい有機りん化合物を含む試料に適用する。

5.2.2 ペルオキソ二硫酸カリウム分解法

(1) 装置及び器具等

3.4.2(1)と同様である。ただし、分光光度計は 880nm で測定できるものを使用する。

(2) 試薬

① 水：3.4.2　2)①と同様。

② アスコルビン酸溶液（72g/L）: JIS K 9502 に規定する L(+)アスコルビン酸 7.2g を水に溶かし 100mL とする。この溶液は冷暗所に保存する。着色した溶液は使用しない。

③ ペルオキソ二硫酸カリウム溶液（40g/L）: JIS K 8253 に規定するペルオソ二硫酸カリウム（窒素・りん測定用）4g を水に溶かして 100mL とす

る。

この溶液は、そのまま保存しても少なくとも10日間は使用できる。

④ モリブデン酸アンモニウム溶液：JIS K 8905に規定する七モリブデン酸六アンモニウム四水和物6gとJIS K 8533に規定するビス［(+)タルトラト］二アンチモン（Ⅲ）酸二カリウム三水和物0.24gを水約300mLに溶かし、これに硫酸（2＋1）120mLを加え、次に、JIS K 8588に規定するアミド硫酸アンモニウム5gを加えて溶かした後、水を加えて500mLとする。

ただし、全りんの定量では、前処理によって亜硝酸イオンは存在しなくなるため、アミド硫酸アンモニウムを加えなくてもよい。

また、モリブデン青の発色には、モリブデン酸アンモニウム及び硫酸の濃度が影響するため正確な量の試薬をとって調製すること。

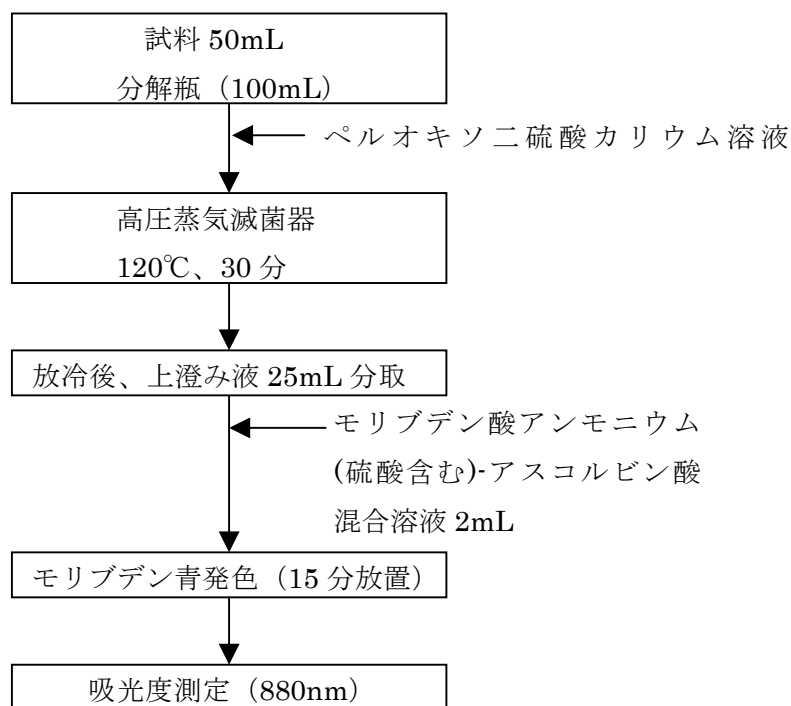
⑤ モリブデン酸アンモニウム-アスコルビン酸混合溶液：モリブデン酸アンモニウム溶液とアスコルビン酸溶液とを体積比5 : 1の割合になるように混合する。使用時に調製する。

モリブデン酸アンモニウム溶液は、安定で長期間使用できる。しかし、アスコルビン酸を混合したものは保存使用できない。

⑥ りん標準液（50μgP/mL）: JIS K 9007に規定するりん酸二水素カリウム（pH標準液用）を105±2℃で約2時間加熱し、デシケータ中で放冷する。その0.220gをとり、少量の水に溶かして全量フラスコ1000mLに移し入れ、水を標線まで加える。この溶液は冷暗所に保存する。

⑦ りん標準液（5μgP/mL）: りん標準液（50μgP/mL）20mL を全量フラスコ200mLにとり、水を標線まで加える。使用時に調製する。

(3) 試験操作

ペルオキソ二硫酸カリウム分解法の試験操作フローを示す。

a）試料 50mL を分解瓶にとる。

注）試料 50mL 中の全りんが 60μg 以上の場合には、試料の適量を全量フラスコ 100mL にとり、水を標線まで加えたものを用いる。ただし、試料 50mL 中の全りんが、60μg 以上で pH が 5～9 の範囲にない場合には、試料の適量をとり、中和した後に水を標線まで加えたものを用いる。

試料が微生物等の作用で変質し、測定値が変化することがあるため、試験は、試料採取後、直ちに行った方がよい。やむを得ず保存する場合は冷暗所に保存する。

b）ペルオキソ二硫酸カリウム溶液 10mL を加え、直ちに密栓して混合する。

注）ペルオキソ二硫酸カリウムの添加量は、0.4g となるが、酸化できる有機物の量はそれほど多くない。有機物の多い試料の場合は希釈してから分解操作をする。

c）高圧蒸気滅菌器に入れて加熱し、約 120℃に達してから 30 分間加熱分解する。

d）分解瓶を高圧蒸気滅菌器から取り出し、放冷する。

e）上澄み液 25mL を共栓試験管に分取する。

注）上澄み液に濁りが認められる場合には、ろ紙 5 種 C 又は孔径 1μm 以下

のガラス繊維ろ紙を用いてろ過し、初めのろ液 5～10mL を捨てた後のろ液を用いる。

f) モリブデン酸アンモニウム-アスコルビン酸混合溶液 2mL を加えて振り混ぜた後、20～40℃で約 15 分間放置する。

注）モリブデン青の生成には、硫酸濃度及びモリブデン酸アンモニウムの濃度が大きく関係するので、試薬の添加は適切に行う。呈色は約 1 時間安定しているが、温度が大きく変わると吸光度が変わるので、発色時の温度は、検量線作成時とほぼ同一になるようにする。

アンモニウムイオン、カリウムイオンが共存する場合、その量が多いとモリブデン青を発色させた溶液が懸濁し定量不能になる。懸濁を生じるこれらの共存量は、りん酸イオンの濃度によって異なり、りん酸濃度が高いほど懸濁を生じやすい。

g) 溶液の一部を吸収セルに移し、波長 880nm の吸光度を測定する。

注）試料中のりん濃度が低く、0.1mg/L 未満の場合には、光路長 50mm の吸光セルを用いる。なお、この場合、検量線の作成には、10 倍に薄めて調製したりん標準液（0.5μgP/L）を用いる。

h) 空試験として水 50mL を分解瓶にとり、b)～g)の操作を行って、吸光度を測定し、試料について得た吸光度を補正する。

i) 検量線から e)で分取した溶液中の全りんの量を求め、次の式によって試料中の全りんの濃度（mgP/L）を算出する。

P＝a×（60／25）×（1000／50）

ここに、P：全りん濃度（mgP/L）

a：e)で分取した溶液 25mL 中の全りん（mg）

［検量線］りん標準液（5μgP/mL）1～20mL を段階的に全量フラスコ 100mL にとり、水を標線まで加える。その 25mL をそれぞれ共栓試験管にとり、f)、g)の操作を行って、波長 880nm の吸光度を測定する。別に、空試験として水 25mL を共栓試験管にとり、f)、g)の操作を行って、波長 880nm の吸光度を求め、りん標準液について得た吸光度を補正する。採取した 25mL 中のりんの量と吸光度の関係線を作成する。

a)の操作で、試料の適量を分取した場合は、次の式によって試料中の全りんの濃度（mgP/L）を算出する。

P＝a×（60／25）×（1000／50）×（100／V）

ここに、P：全りん濃度（mgP/L）

a：e)で分取した溶液 25mL 中の全りん（mg）

V：試料（mL）

5.2.3 硝酸-過塩素酸分解法

詳細は、JIS K 0102 を参照のこと。

5.2.4 硝酸-硫酸分解法

詳細は、JIS K 0102 を参照のこと。

担当課

環境省環境管理局水環境部企画課
水環境管理課閉鎖性海域対策室